



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**



ATIVÇÃO ALCALINA EM PEÇAS DE CERÂMICA VERMELHA

Sileide de Oliveira Ramos

Campina Grande
Setembro/2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ATIVÇÃO ALCALINA EM PEÇAS DE CERÂMICA VERMELHA

Sileide de Oliveira Ramos

Campina Grande
Setembro/2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ATIVÇÃO ALCALINA EM PEÇAS DE CERÂMICA VERMELHA

Sileide de Oliveira Ramos

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Prof^o.Dr. Romualdo Rodrigues de Menezes

Co-orientador: Prof^o Dr. Reginaldo Severo de Macedo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande
Setembro/2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R175a Ramos, Sileide de Oliveira.
Ativação alcalina em peças de cerâmica vermelha /Sileide de Oliveira
Ramos. — Campina Grande, 2010.
51 f.: il. col.

Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientador: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues de Menezes.
Referências.

1. Bloco Cerâmico. 2. Geopolimerização. 3. Resistência Mecânica.
I. Título.

CDU 666.71(043)

ATIVACÃO ALCALINA EM PEÇAS DE CERÂMICA VERMELHA

Sileide de Oliveira Ramos

Dissertação Aprovada em 15/09/2010 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Orientador

UAEMa/UFCG



Dr. Reginaldo Severo de Macedo

Co-Orientador

UAEMa/UFCG



Dr. Gelmires de Araújo Neves

Examinador Interno

UAEMa/UFCG



Dr.ª. Bianca Viana de Sousa

Examinadora Externa

UAEQ/UFCG

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha filha, Khadyja Michaela Oliveira Martins de Andrade, à minha irmã, Suzana de Oliveira Ramos pelo apoio, incentivo e força nos momentos mais cruciais da minha vida, como também durante todo o desenvolvimento desta pesquisa.

- Engenheira de Materiais pela UFPB (1985).
- Especialista em Segurança e Saúde do Trabalho pelo IESP (2010).

*De tudo ao meu amor serei atento
Antes, e com tal zelo, e sempre, e tanto
Que mesmo em face do maior encanto
Dele se encante mais meu pensamento...*

Vinicius de Moraes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus-Pai, porque sem Êle nada é possível. A pesquisa foi realizada com Êle e por Êle, pois sem a Sua permissão nada teria sido concretizado, teria ficado como um sonho vago e se perdido no tempo.

À minha filha, Khadyja Michaela, pelo apoio, força, incentivo e compreensão dedicada.

À minha irmã, Suzana de Oliveira Ramos, que com seu amor fraternal, contribuiu e muito para a realização deste.

A meus pais Severino Ramos da Silva (in memória) e Raimunda de Oliveira Ramos pelo apoio e incentivo.

Ao Professor Dr. Romualdo Rodrigues Menezes, por toda assistência, presteza, solicitude, aceitação, que com todas as suas virtudes como profissional auxiliou no desenvolvimento de toda a pesquisa.

Ao Professor Dr. Reginaldo Severo de Macedo que com sua extrema bondade, foi um dos maiores incentivadores para a realização desta.

Aos Professores Gelmires de Araujo Neves e Bianca Viana de Sousa pela participação na Banca Examinadora.

À Professora Dr^a Ana Cristina pela solicitude e presteza fornecendo equipamento para a conclusão da pesquisa.

Às funcionárias Márcia (secretária de pós-graduação e Mila (secretária de graduação), que bondosamente prestaram assistência em todos os segmentos na concretização do trabalho.

Aos funcionários Sr. Agnaldo, Sr. Ananias e Sr. Fernandes, pela presteza e solicitude nas necessidades para o desenvolvimento desta.

Aos meus amigos Neto, Sandramara, Polliana, Tamires e Joelda pelo forte apoio na parte de laboratório.

Aos meus grandes amigos Rosseberg, Jozilene, Marina, Criseuda, Norma, Keila Machado e Sara Verusca que foram os maiores incentivadores para que o objetivo fosse alcançado.

À UFCG e CAPES, por todo o apoio físico e financeiro dispensado.

RESUMO

Geopolímeros ou materiais ativados alcalinamente constituem uma classe de materiais que possuem características e propriedades que vêm fazendo com que sejam utilizados em várias aplicações. A metacaulinita é um dos materiais mais utilizados para a síntese de geopolímeros, sendo encontrada em abundância em peças de cerâmica vermelha. Assim, o objetivo desta pesquisa foi ativar alcalinamente peças de cerâmica vermelha de modo a desenvolver material geopolimérico no seu interior e reforçar suas propriedades mecânicas. A argila foi beneficiada e caracterizada por difração de raios X de e determinação de sua composição química. Os corpos-de-prova foram obtidos por extrusão e queimados a 700 °C. Foi realizada a caracterização físico-mecânica e mineralógica dos corpos queimados. Em seguida os corpos-de-prova foram submetidos à ativação alcalina por imersão em solução de NaOH. Foi avaliada a influência da concentração da solução, do tempo de imersão e da condição de cura na resistência mecânica dos corpos ativados alcalinamente. Avaliou-se a evolução do comportamento mecânico dos corpos ativados alcalinamente, determinando-se sua resistência mecânica após 30 e 60 dias. Com base nos resultados pode-se observar que o tempo de imersão não influencia o módulo de ruptura dos corpos curados em temperatura ambiente, enquanto a variação da concentração da solução de ativação alcalina aumenta o módulo de ruptura dos corpos curados em temperatura ambiente. Por outro lado, a concentração da solução de ativação alcalina não influencia o módulo de ruptura dos corpos curados a 60°C. A evolução do módulo de ruptura dos corpos ativados alcalinamente, com o decorrer do tempo de cura, depende da temperatura de cura e das condições de tratamento alcalino, sendo observado que os maiores módulos de ruptura são obtidos nos corpos submetidos a condições alcalinas mais severas e curados em temperatura ambiente.

Palavras-chave: Bloco cerâmico, geopolimerização e resistência mecânica.

ABSTRACT

Geopolymers or alkaline activator materials are a class of materials that have characteristics and properties that are causing them to be used in various applications. The metakaolin is one of the most widely used materials for the synthesis of geopolymers being found in abundance in red ceramic pieces. Thus, the objective of this research was to activate alkaline red ceramic pieces in order to develop geopolymer material inside and enhance their mechanical properties. The clay was processed and characterized by X-ray diffraction and determination of its chemical composition. The bodies of the test piece was obtained by extrusion and fired at 700 °C. Was performed the physical-mechanical and mineralogical composition of burned bodies. Then the specimens used in evidence were submitted to activation by immersion in alkaline solution NaOH. We evaluated the influence of solution concentration, immersion time and the condition of curing on the mechanical strength of the bodies alkaline activator. We evaluated the evolution of mechanical behavior of bodies alkaline activator, to determine their mechanical strength after 30 and 60 days. Based on the results can be seen that the immersion time does not influence the modulus of rupture of the body cured at room temperature, while varying the concentration of alkaline activation solution increases the bending strength of the bodies cured at room temperature. Moreover, the concentration of alkaline activation solution does not influence the mechanical strength of cured bodies to 60 °C. The evolution of the modulus of rupture of the bodies alkaline activator, in the course of curing time depends on the curing temperature and conditions of alkaline treatment and observed that the highest modulus of rupture are obtained in bodies subjected to alkaline conditions and more severe cured at room temperature.

Keywords: Ceramic block, geopolymerization and mechanical strength.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. SILVA, P. S. ; RAMOS, S. O. ; MACÊDO, R. S. ; DANTAS, J. ; BRAGA NETO, J. L. . Caracterização tecnológica de argilas para produção de Telhas Cerâmicas na Paraíba. In: 54 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu. Anais do 54 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010.

SUMÁRIO

	Pag.
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
PUBLICAÇÕES	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS.....	2
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Geopolimerização – Ativação alcalina.....	3
2.1.1. Nomenclatura e estrutura.....	4
2.1.2. Vantagens e Aplicações.....	10
2.2. ARGILAS.....	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1. Materiais.....	17
3.2. Metodologia.....	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5. CONCLUSÕES	43
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	44
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1. Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes acerca de cimentos obtidos por ativação alcalina.....	4
Tabela 2.2. Composição química de metacaulinitas.....	15
Tabela 3.1. Condições utilizadas no planejamento fatorial 2^2	22
Tabela 4.1. Composição química da amostra massaranduba.....	24
Tabela 4.2. Características físico-mecânicas dos corpos queimados a 700°C.....	27
Tabela 4.3. Valores médios dos módulos de ruptura após cura a dois e sete dias.....	27
Tabela 4.4 – Valor p das variáveis analisadas para um nível de significância de 5%, para a cura em temperatura ambiente e 60°C por dois e sete dias.....	29
Tabela 4.5. Composição química das amostras após imersão em solução e cura por sete dias.....	33
Tabela 4.6 a - Valores médios dos módulos de ruptura após dois, sete, trinta e sessenta dias de cura em temperatura ambiente. b) - Valores médios dos módulos de ruptura após dois, sete, trinta e sessenta dias de cura em 60 °C.....	39

Tabela 4.7– Porcentagem de variação do módulo de ruptura em relação ao material sem tratamento.....	42
--------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1a - Coordenação tetraédrica de geopolímero com compartilhamento de todos os oxigênios com a presença do cátion K ⁺ (Teixeira <i>et al.</i> , 2004). b) Estrutura proposta para o polímero Na-polissialato (Barbosa <i>et.al.</i> ,2000).....	5
Figura 2.2. Modelo conceitual para síntese de geopolímeros (Duxson <i>et al.</i> , 2007).....	8
Figura 2.3a – Estruturas cristalinas em camadas. Vista lateral de uma camada da caulinita. Folha tetraédrica sobre folha octaédrica. b) Vista superior de uma camada da caulinita.....	14
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental.....	18
Figura 3. 2 - Corpos de prova após extrusão.....	20
Figura 3.3 - Corpos de prova queimados a 700°C.....	21
Figura 3.4 - Corpos de prova após imersão em solução alcalina e prontos para a cura em temperatura ambiente.....	23
Figura 4.1. Difratoograma da amostra massaranduba.....	24
Figura 4.2 – Difratoograma da argila massaranduba queimada a 700 °C.....	25
Figura 4.3 – Espectro de FTIR do material de referência argila massaranduba.....	26
Figura 4.4 - Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para um nível	

de significância de 5%: a) TA e 2 dias de cura, b) TA e 7 dias de cura, c) T60 °C e 2 dias de cura, d) T 60 °C e 7 dias de cura.....	28
Figura 4.5 - Superfície fitada para a cura por dois dias em temperatura ambiente.....	30
Figura 4.6 - Superfície fitada para a cura por sete dias em temperatura ambiente.....	31
Figura 4.7 - Superfície fitada para a cura por dois dias em 60°C.....	31
Figura 4.8 - Superfície fitada para a cura por sete dias em 60°C.....	32
Figura 4.9 – Espectro de FTIR do material ativado com concentração de 1,85 M, tempo de imersão 2 horas, curados durante 60 dias em temperatura ambiente e 60 graus.....	33
Figura 4.10 - Difrátogramas das amostras tratadas e curadas por sete dias em temperatura ambiente.....	35
Figura 4.11 - Difrátogramas das amostras tratadas e curadas por sete dias em 60°C.....	36
Figura 4.12 - Difrátogramas das amostras tratadas e curadas por sessenta dias em temperatura ambiente.....	37
Figura 4.13 - Difrátogramas das amostras tratadas e curadas por sessenta dias em 60°C.....	38
Figura 4.14. Evolução do módulo de ruptura à flexão com o decorrer dos dias de cura, a) cura em temperatura ambiente, b) cura em 60°C.....	41

1. INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica brasileira tem participação de cerca de 1% no PIB nacional, sendo aproximadamente 40% desta participação representada pelo setor de cerâmica vermelha. Este setor consome cerca de 70 milhões de toneladas de matérias-primas por ano, através das 12 mil empresas distribuídas pelo país, a maioria de pequeno porte, gerando centenas de milhares de empregos (Bustamante & Bressiani, 2000).

No entanto, a grande maioria das indústrias de cerâmica vermelha utiliza técnicas de produção ultrapassadas, com um atraso tecnológico de aproximadamente 50 anos, não havendo controle eficaz das variáveis de processo. O que provoca a produção de peças de baixa qualidade e imensas perdas em todas as fases da produção, ocasionando aumento nos custos e não atendimento aos requisitos normativos (Alves, 2010).

O Estado da Paraíba possui uma grande quantidade de empresas de cerâmica vermelha com uma grande produção de blocos e telhas e tem importantíssima função social, com a geração de milhares de empregos. Entretanto, o Estado não foge à regra do restante do país, com a grande maioria de suas olarias produzindo peças com baixa qualidade.

Por outro lado, vem-se observando um grande desenvolvimento nas últimas décadas de um material cimentício denominado geopolímero, que vem despertando o interesse da comunidade científica pelo grande potencial de aplicações que possui. O termo “geopolímero” foi utilizado pela primeira vez por Joseph Davidovits no final da década de 1970 ao observar o difratograma de um material amorfo de aluminossilicato obtido através de dissoluções e misturas em ambientes altamente alcalinos.

Os estudos sobre os geopolímeros têm abrangido temas dos mais diversos. Particularmente na última década, o interesse nestes materiais tem crescido substancialmente graças as suas boas propriedades mecânicas e térmicas, com inúmeras aplicações já patenteadas.

Os geopolímeros são produzidos atualmente a partir de materiais reativos contendo sílica e alumina, como a metacaulinita. Vários estudos em

todo o mundo vêm se dedicando a produção de geopolímero a partir da metacaulinita. No entanto, não se observa nenhum trabalho visando o reforço de blocos de alvenaria utilizando o geopolímero. O geopolímero pode ser obtido a partir da própria metacaulinita presente nas peças mau queimadas, transformando-se, assim, um material que não contribuía em muito para a resistência do corpo cerâmico em um material cimentício com elevada resistência mecânica, que pode favorecer o aumento da resistência da peça.

Assim, a tecnologia de ativação alcalina para a produção de geopolímero e reforço de blocos e telhas desponta como uma interessante alternativa para o aumento da resistência dos produtos de cerâmica vermelha.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

O objetivo dessa pesquisa é ativar alcalinamente peças de cerâmica vermelha de modo a desenvolver material geopolimérico no seu interior e reforçar suas propriedades mecânicas.

1.2.2 Específicos

- Avaliar a influência das variáveis: concentração de solução, tempo de imersão e cura nas características físico - mecânicas dos corpos-de-prova produzidos.
- Avaliar a influência do processo de ativação alcalina (geopolimerização) nas características microestruturais dos corpos-de-prova produzidos.
- Analisar a evolução do comportamento mecânico dos corpos que sofreram ativação alcalina.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GEOPOLIMERIZAÇÃO – ATIVAÇÃO ALCALINA

A geopolimerização, também conhecida por ativação alcalina vem sendo realizada com sucesso desde a década de 40 em vários países do mundo. No entanto, há indícios que a centenas de milhares de anos atrás a civilização humana já utilizava geopolímeros como material cimentício em construções.

Por outro lado, a terminologia geopolímeros, vem sendo utilizada com maior intensidade a partir da década de 70, onde Davidovits (1984) utilizou materiais ativados alcalinamente para reciclagem de resíduos tóxicos e radioativos. Davidovits demonstrou, também, que a centenas de milhares de anos atrás a civilização humana já utilizava geopolímeros, evidenciando que as pirâmides do Egito foram erguidas, há mais de 4.500 anos, com blocos moldados com este material, o que destaca a sua facilidade de produção e resistência a degradação com o tempo.

Estudos mineralógicos e químicos constataram que alguns blocos das pirâmides não são de pedra calcária natural, e sim, de um concreto feito a partir da mistura de pedregulhos de calcário caulínico oriundos de Gizé com NaOH produzido *in situ* pela mistura de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), barrilha (Na_2CO_3) e água. A composição química das pedras das pirâmides é similar a das estruturas geopoliméricas feitas pelo homem atualmente. Estudos de difração de raios X de amostras removidas dos blocos das pirâmides de Cheops, Chefren, Teti e Sneferu, indicaram que a calcita (CaCO_3) é a fase cristalina predominante. Entretanto, um material amorfo composto por silicatos e aluminossilicatos complexos e um material criptocristalino (zeólita do tipo analcima, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), acompanham a microestrutura (Geo-Pol, 2010a).

A Tabela 2.1 apresenta uma breve resenha histórica de acontecimentos importantes a cerca de materiais geopoliméricos (cimentos obtidos por ativação alcalina), onde se pode observar que os estudos científicos remontam a várias décadas atrás, mas que grande parte do desenvolvimento científico nesse setor tecnológico data do final da década de 70 do século passado.

Tabela 2.1- Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes acerca de cimentos obtidos por ativação alcalina (Torgal *et al.*, 2005)

Autor	Ano	Descrição
Civilização Romana	Séc. I	Argamassas e betões pozolânicos
Feret	1939	Cimentos com escórias
Purdon	1940	Combinações alcalis-escórias
Glukhovsky	1959	Bases teóricas e desenvolvimento de cimentos alcalinos
Glukhovsky	1965	Primeiros cimentos alcalinos
Davidovits	1979	Termo “Geopolímero”
Forss	1983	Cimento tipo F (Escórias – álcalis – superplastificante)
Davidovits e Sawyer	1985	Patente do cimento “Pyrament”
Krivenko	1986	Sistemas $R_2O - RO - SiO_2 - H_2O$
Malolepsy e Petri	1986	Ativação de escórias sintéticas
Malek. et al.	1986	Cimentos de escórias com resíduos radioativos
Deja e Malolepsy	1989	Resistência ao ataque de cloretos
Roy et al.	1991	Cura rápida de cimentos ativados alcalinamente
Roy e Silsbee	1992	Revisão sobre cimentos ativados alcalinamente
Wang e Scrivener	1995	Microestrutura de escórias ativadas alcalinamente

2.1.1 Nomenclatura e estrutura

O termo geopolímero (Davidovits, 1979) significa ‘Geo’, referente à natureza do material inorgânico e ‘Polímero’ para identificar a estrutura análoga à de polímeros orgânicos. Os geopolímeros são comumente denominados de cimentos ativados alcalinamente (Palomo & De La Fuente, 2003; Roy, 1999), cerâmica alcalina (Kriven *et al.*, 2004) ou geocimentos (Krivenko, 1994) ou “polímeros inorgânicos” (Duxson *et al.*, 2007). Geopolímeros são polisialatos, terminologia adotada para abreviatura de poli-silico-aluminatos, constituídos por uma malha tridimensional em que os átomos de silício alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigênios, surgindo então a nomenclatura polisialato como é mostrado na Figura 2.1

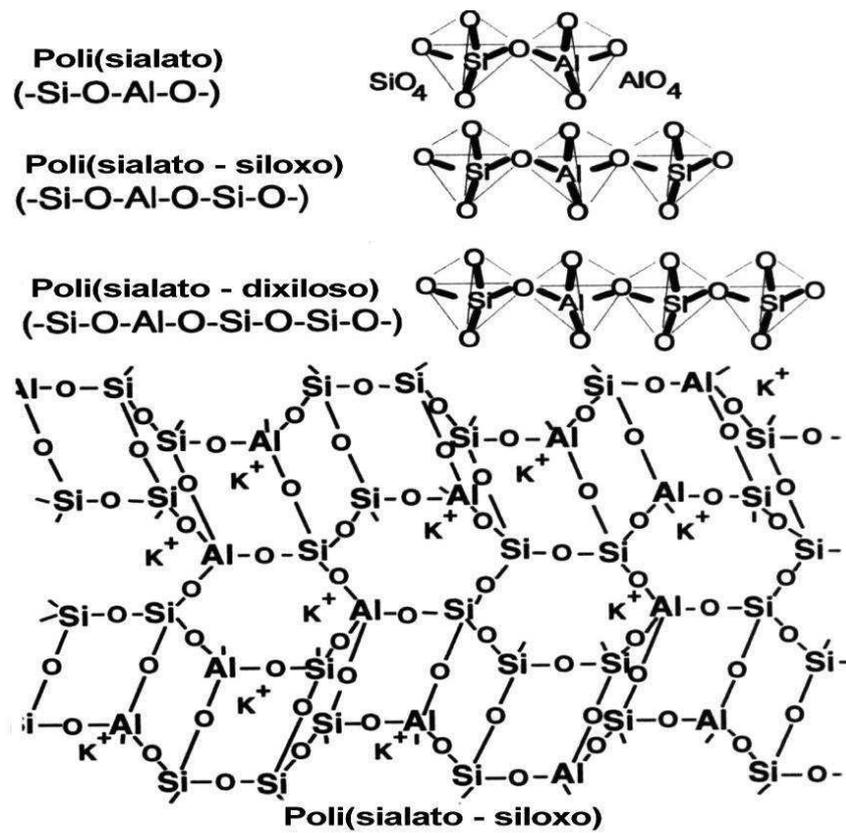


Figura 2.1a - Coordenação tetraédrica de geopolímero com compartilhamento de todos os oxigênios com a presença do cátion K^+ (Teixeira *et al.*, 2004)

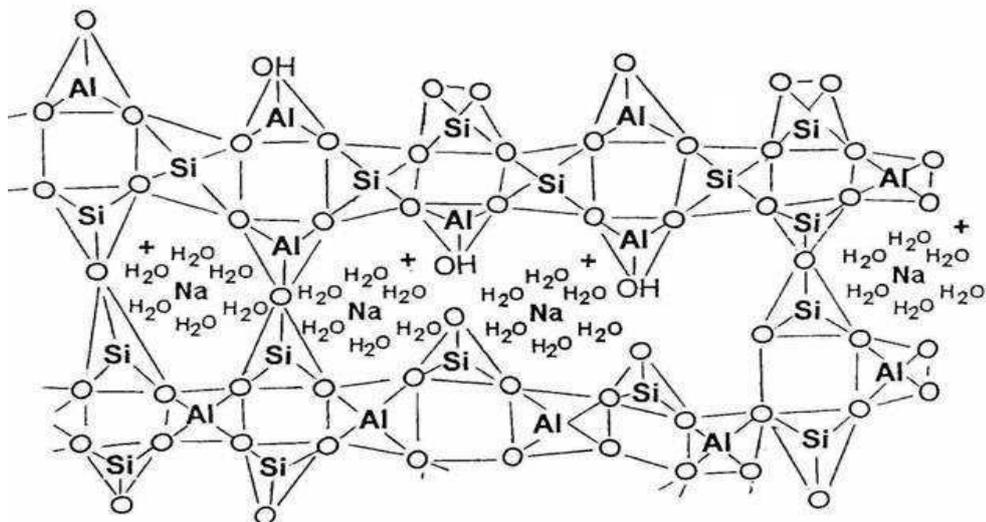


Figura 2.1b - Estrutura proposta para o polímero Na-polissialato (Barbosa, *et al.*, 2000)

A estrutura dos geopolímeros é análoga à de polímeros orgânicos no que se refere à conectividade de estruturas químicas. No caso dos polímeros tradicionais, estas estruturas são formadas de cadeias carbônicas, enquanto que no caso dos geopolímeros as cadeias são formadas por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio. O equilíbrio eletrostático da estrutura é propiciado por cátions, tais como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+ . Assim, sua estrutura tem sido considerada como semelhante à dos zeólitas, com a diferença de apresentarem baixo grau de cristalinidade.

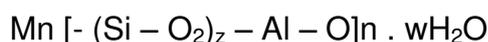
Não tendo cálcio na sua constituição, os geopolímeros não dão lugar à formação de carbonato de cálcio (processo correntemente designado como carbonatação). Porém, se o íon alcalino (Na^+ ou K^+) existir em excesso (utilização excessiva de ativador) poderá ocorrer a formação profusa de eflorescências cristalinas de carbonato de sódio ou de potássio na superfície dos materiais, circunstância que poderá dar lugar a uma desagregação progressiva dos geopolímeros. Este aspecto, talvez um dos mais delicados na síntese de geopolímeros, leva a que, se deva ter grande atenção na utilização de ativador (ou na sua concentração) para que a razão Al/Na ou Al/K não seja inferior a 1. É admitido que os cátions alcalinos vão ficar eletricamente retidos na estrutura para compensar o déficit de cargas do ânion tetraédrico AlO_4 , no entanto todo o sódio (ou potássio) em excesso tende a migrar para a superfície, onde se combina com o CO_2 atmosférico (Osório, 2006)

Assim, geopolímeros devem ser sintetizados com a quantidade de ativador mínima necessária para assegurar a trabalhabilidade, moldabilidade das pastas, a manter a neutralidade elétrica do sistema e possibilitar o processo de geopolimerização.

A composição química dos geopolímeros é similar à das zeólitas cristalinas embora demonstre possuir uma microestrutura amorfa. O produto formado pode ser considerado uma rocha sintética cuja estrutura contém uma rede tridimensional amorfa de átomos de silício e alumínio. (Sepúlveda, 2007; Komnitsas & Zaharaki, 2007). Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos de metais e metais alcalinos terrosos. (Breck, 1973). Sua estrutura,

formada por poros de dimensão moleculares, revela um arranjo regular de canais e cavidades (3 a 15 Angstrom), criando assim um labirinto em escala nanométrica que pode ser preenchido por moléculas de água ou outras (Cundy & Cox, 2003). Os zeólitos encontram-se na Natureza quando, por exemplo, existe a deposição de cinzas vulcânicas em meio líquido com elevada alcalinidade ou quando há inundações de depósitos de cinzas vulcânicas por águas com elevada alcalinidade (água com elevado teor de sódio sob a forma de carbonato ou bicarbonato).

O processo de polimerização envolve uma reação química sob condições altamente alcalinas de materiais contendo Al-Si, produzindo a ligação polimérica Si-O-Al-O, descrita abaixo:



onde “M” é o elemento alcalino, o símbolo “-” indica a presença de uma ligação, “z” pode ser 1, 2 ou 3 e “n” é o grau de polimerização e “w” é o número de moléculas de água.

O processo de polimerização pode ser assistido por aplicação de calor seguido de secagem. A reação química é rápida e a cura inicial requer um período entre 24 e 48 horas (Geo-Pol, 2010b).

O mecanismo de geopolimerização consiste na dissolução, transporte ou orientação e policondensação, ocorrendo através de uma reação exotérmica. Primeiro ocorre uma dissolução, a solução alcalina hidrolisa a superfície do mineral e dissolve uma pequena quantidade de espécies Al e Si, nessa fase a OH⁻ atua como um catalisador da reação e o cátion alcalino atua como um elemento de formação da estrutura, balanceando a carga negativa da estrutura do alumínio. Estas espécies dissolvidas reagem com os íons silicato dissolvidos, polimerizam por reações de condensação, tendo início a formação de um gel com a reorganização da estrutura (Duxson *et al.*, 2007). Por fim, ocorre uma condensação da estrutura que envolve o aparecimento de um material cimentante com uma estrutura mal ordenada, porém com alta resistência mecânica (Palomo *et al.*, 1999). A Figura 2.2 a seguir, ilustra o mecanismo de geopolimerização.

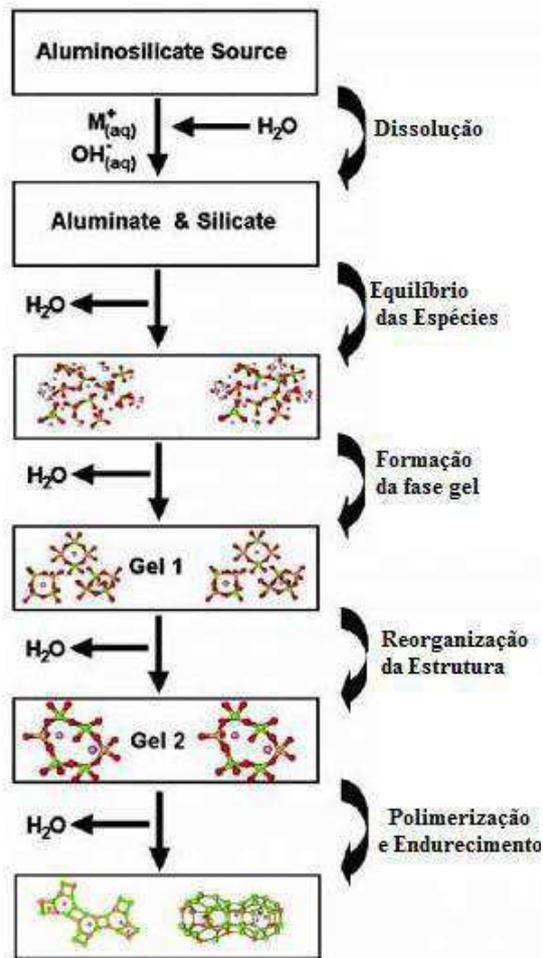


Figura 2.2 - Modelo conceitual para síntese de geopolímeros (Duxson *et al.*, 2007).

O material precursor (matéria-prima) do geopolímero deve possuir elevado teor de sílica e alumina e ser possível de ativação por um material de elevada alcalinidade. Já o produto final é um material polimérico que se encontra num estado amorfo e possui excelentes propriedades em termos de resistência mecânica e durabilidade. A qualidade do geopolímero depende essencialmente da natureza do material de origem. Caso sejam produtos obtidos por calcinação, como por exemplo, a metacaulinita (caulinita calcinada) ou cinzas volantes, o geopolímero possuirá boas características de resistência quando comparados com outros produtos de origem não calcinados, como o caulim (caulinita). O ativador (substância alcalina) pode ser simples ou

composto. A diferença reside no fato de se utilizar um ativador constituído por uma única substância ou por várias (Sepúlveda, 2007).

Os investigadores são unânimes em referir que as propriedades do produto final dependem essencialmente das características dos materiais de partida, e por isso se coloca tão prementemente a questão de saber até que ponto são ou não interessantes os alumino-silicatos com vista à obtenção de sistemas geopoliméricos (Pinto, 2002).

Nesse sentido, os precursores mais utilizados na síntese dos geopolímeros são a metacaulinita (argila calcinada altamente reativa), as cinzas volantes e as escórias de alto forno (resíduos das indústrias siderúrgicas e termoelétricas) (Silva, 2009). Esses precursores, apesar de reativos, apresentam impurezas e diversidade no tamanho das partículas que afetam a microestrutura e propriedades do produto final sintetizado. Apresentam a sílica (SiO_2) como composto majoritário na sua composição, como também podem conter apreciáveis teores de CaO , Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 e outros óxidos minoritários (Barbieri *et al.*, 2000). Através de investigações da microestrutura tornou-se claro que a relação entre as matérias-primas influencia a homogeneidade da microestrutura do geopolímero, que por sua vez afeta suas propriedades físicas e mecânicas (Subaer & Van Riessen, 2007).

No que tange as matérias-primas para a produção de geopolímeros, observou-se que para ocorrer a geopolimerização é necessário alguns critérios para a composição do precursor: i) A razão molar $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ deve-se encontrar entre 4:1 e 6,6:1 na solução aquosa de silicatos onde M é um cátion metálico alcalino; ii) O alumino-silicato deve conter alumínio que seja rapidamente solúvel; iii) A razão molar global $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ deve estar compreendida entre 1:5,5 e 1:6,5.

Outros fatores importantes são o tempo de imersão e a temperatura de cura. De acordo com Bell *et al.* (2005), os geopolímeros precisam de temperaturas relativamente baixas, entre 40 e 80 graus, para completar o seu processo de cura. Observa-se que fatores que devem ser estudados e analisados são o tempo de imersão na solução alcalina e a temperatura de cura, pois autores (Kriven & Bell, (2004)) afirmam que os tempos de cura

variam entre 5 minutos a vários dias, dependendo das matérias-primas e as condições de cura. Por exemplo, utilizando um pó de maior área superficial de alumínio ou o aumento da temperatura de cura geralmente leva a um menor tempo na configuração do geopolímero.

2.1.2 Vantagens e Aplicações

Os materiais geopoliméricos, apresentam uma série de características que vêm fazendo com que sejam utilizados em várias aplicações. Essas características são por vezes ditas vantagens com relação ao material aglomerante mais convencionalmente utilizado, o cimento Portland. Dentre essas vantagens pode-se citar:

- matéria-prima abundante: é possível produzir geopolímero utilizando pozolanas ou através de produtos cuja composição contenha quantidades de sílica e alumina, como uma grande quantidade de resíduos industriais;
- economia de energia e sustentabilidade ambiental: a produção de geopolímeros não requer grandes quantidades de energia para a sua produção; a energia que é necessária resume-se à energia necessária para obter temperaturas de cerca de 600^o C para a obtenção de certas pozolanas; as emissões de CO₂ para a atmosfera são igualmente insignificantes, comparando com a produção de cimento Portland;
- processo de produção simples: basta realizar uma mistura da pozolana com o fluido alcalino;
- estabilidade volumétrica do geopolímero: geopolímeros possuem um coeficiente de retração 4/5 inferior ao do cimento Portland;
- rápido ganho de resistência: estudos indicam que os geopolímeros adquirem cerca de 70% da resistência à compressão em 4 horas;

- excelentes propriedades de durabilidade: possuem uma resistência a ataques de ácidos significativamente superiores à resistência de betões convencionais;
- elevada resistência ao fogo: conseguem resistir a temperaturas de 1000°C a 1200°C sem perder características funcionais;
- baixa condutividade térmica: a sua condutividade térmica varia entre valores de 0,24 a 0,3 w/m.k;
- quando utilizado na produção de concretos, não dão origem à reações álcali-agregado;
- elevada resistência a ciclos de congelamento-descongelamento e capacidade de imobilização de íons de metais pesados;
- possuem excelente comportamento a ataques de sulfatos.

Vários pesquisadores vêm destacando as boas propriedades dos geopolímeros, evidenciando que esse material tem um grande potencial de aplicação nos campos da sociedade civil, podendo ser utilizados em pontes, pavimentação, tratamento de resíduos, hidráulica, engenharia subterrânea, etc. (Davidovits, 1988; Yunsheng, 2004; Yunsheng, *et al.*, 2006).

Como desvantagem a geopolimerização costuma apresentar algumas eflorescências, constituindo um aspecto que deve ser objeto de investigações adicionais (Torgal, 2007).

No entanto, devido às suas propriedades de engenharia no que diz respeito principalmente a sua alta resistência inicial e durabilidade (Pereira *et al.*, 2005), os materiais geopoliméricos já provaram que podem ser utilizados em uma série de setores e aplicações, como:

- reforço em compósitos de concreto e aço (Davidovits, 1979);

- nas indústrias automobilísticas e aeronáuticas, em compósitos com fibras de carbono a serem aplicados no interior de cabines e outros componentes de aeronaves (Lyon, 1997);
- imobilização de resíduos tóxicos ou radioativos (Van Jaarsveld *et al.*, 1997);
- cimentação de poços de petróleo (Marinho, 2004);
- componentes resistentes ao fogo (Cheng & Chiu, 2003);
- adesivos (Gordon, *et al.*, 2005).

Para Fernández-Jiménez *et al.*, (2005), o estudo da ativação alcalina poderia ser dividido em dois ramos principais:

- ativação de escórias granuladas de alto-forno (EGAF), que apesar de pesquisada e utilizada há bastante tempo, ainda persistem algumas controvérsias a respeito da natureza dos produtos de reação;
- ativação de certas argilas calcinadas (principalmente a metacaulinita) e de cinzas volantes.

A metacaulinita em virtude de ser fonte de sílica e alumina e por apresentar elevada reatividade vem sendo utilizada a dezenas de anos como uma das principais matérias-primas para a produção de geopolímeros, através da sua ativação alcalina na presença de soluções de hidróxidos alcalinos.

A metacaulinita é produzida, em geral, pela desidroxilação de argilas contendo caulinita, particularmente os caulins. No entanto, uma grande gama de materiais argilosos apresenta-se constituída predominantemente por caulinita, podendo ser fonte de metacaulinita após calcinação. Dentre esses tem-se, por exemplo, as argilas plásticas vermelhas, utilizadas corriqueiramente para a produção de blocos, telhas e tijolos cerâmicos. Assim, visualiza-se a possibilidade de utilização da metacaulinita de peças de cerâmica vermelha inadequadamente queimadas (queimadas em baixas temperaturas) como matérias-primas para a produção de geopolímeros na própria peça queimada.

2.2 ARGILAS

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Desde 1925, muitos estudos têm sido realizados sobre a composição, a estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e solos, assim como as formas de ocorrência e a gênese das argilas, em especial, a relação do argilomineral ou argilominerais presentes nas argilas com suas propriedades tecnológicas. As argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos. Além dos argilominerais, as argilas contêm outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita, outros minerais residuais, bem como minerais não-cristalinos ou amorfos (Souza Santos, 1989a).

Segundo o Comitê Internacional para o Estudo de argilas (Mackenzie, 1959), argilominerais são os minerais constituintes característicos das argilas, geralmente cristalinos. Conforme o Comité International pour l'Etude des Argiles, argilominerais cristalinos são silicatos hidratados de reticulado ou rede cristalina em camadas (lamelar) ou de estrutura fibrosa, constituídos por folhas, planos ou camadas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados em forma hexagonal, condensados com folhas ou camadas octaédricas.

A caulinita é um argilomineral que está na classe geral dos silicatos em camadas lamelares, da família 1:1 ou difórmicos, tendo como fórmula da cela unitária $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. É um aluminossilicato formado por tetraedros de silício, SiO_4 e octaedros de alumínio, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ unidos por pontes de oxigênio (Dana & Hurlburt, 1960) como mostra a Figura 2.3.

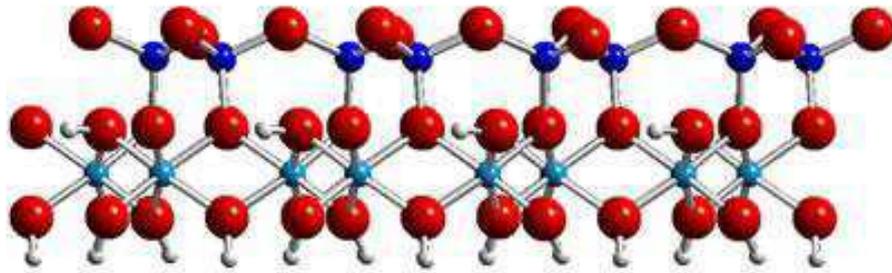


Figura 2.3a – Estruturas cristalinas em camadas Vista lateral de uma camada da caulinita. Folha tetraédrica sobre folha octaédrica (Zeferino, *et. al*, 2010).

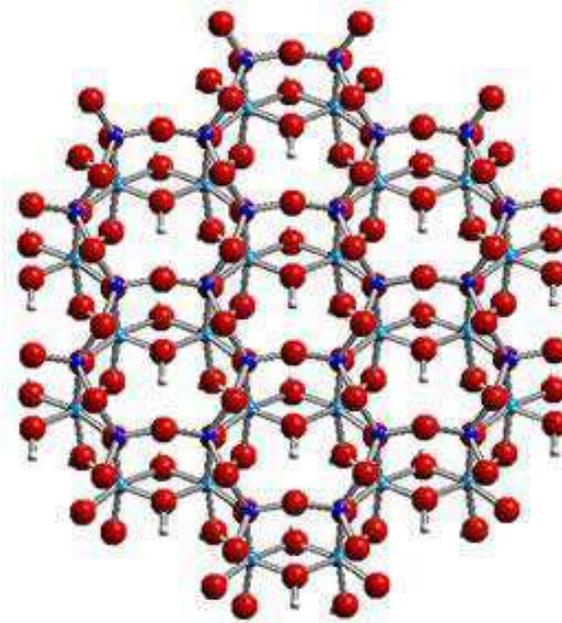


Figura 2.3b - Vista superior de uma camada da caulinita. Tanto os octaedros quanto os tetraedros formam arranjos hexagonais planares. Cada octaedro compartilha dois oxigênios (Estruturas cristalinas em Camadas) (O – vermelho, Si – azul escuro, Al – azul claro) (Zeferino *et al.*,2010)

Na estrutura da caulinita, os átomos apresentam ligações fortes entre si, apresentando baixíssima reatividade. No entanto, quando há uma calcinação em temperaturas entre 600 e 900 graus (Sabir, 2001), há uma decomposição total ou parcial da estrutura cristalina com desidroxilação (perda de hidroxila) do material e formação da metacaulinita ($2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$) que é um material amorfo e quimicamente reativo (Kakali *et al.*, 2001).

As argilas utilizadas na indústria de cerâmica estrutural (cerâmica vermelha – conforme a denominação adotada pela Associação Brasileira de Cerâmica) são compostas basicamente por caulinita e illita e alguns minerais acessórios, como quartzo e feldspatos.

Durante o processamento das peças de cerâmica vermelha, esses materiais são queimados em baixas temperaturas, inferiores a 900°C, ocorrendo a dexidroxilação dos argilominerais presentes e formação de material amorfo, sem, no entanto ocorrer o desenvolvimento de elevada quantidade de fases cristalinas e/ou vítreas. O que implica em materiais com baixa resistência mecânica. Por outro lado, a presença de elevada quantidade de material amorfo, predominantemente metacaulinita, implica em elevada reatividade por parte desses materiais. A Tabela 2.2 apresenta uma composição química típica da metacaulinita de alta reatividade obtida por Mehta e Malhotra (1996) e por Souza (2003).

Tabela 2.2 - Composição química de metacaulinitas

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Álcalis	PR ^a
Malhotra e Mehta 1996	51,52	40,18	1,23	2,00	0,12	0,53	2,01
Souza 2003	49,17	43,70	2,06	0,01	0,23	1,96	2.70

^a Perda ao Fogo

A reatividade de uma metacaulinita é uma propriedade de grande importância para sua utilização como precursor de material geopolimérico. No entanto, é muito difícil avaliar, medir, a reatividade de uma metacaulinita. Uma forma de estimar a reatividade da metacaulinita é através da sua capacidade de reagir com hidróxido de cálcio, sua pozolanicidade. De acordo com Souza Santos (1992) e Zampieri (1989), a composição química, mesmo não sendo um parâmetro adequado para avaliação da pozolanicidade (pois impossibilita a diferenciação entre a sílica cristalina e não cristalina), apresenta-se como uma forma de controle de produção ou de recepção de uma argila, com relação à sua origem ou procedência. Contudo, para que este controle seja eficaz, há a necessidade de se ter valores mínimos para os compostos avaliados, visando a

garantia da atividade pozolânica, principalmente no que se refere aos valores de SiO_2 e Al_2O_3 (Souza, 2003).

O “grau” de pozolanicidade do material, depende da proporção dos silicatos que se encontram em forma vítrea ou amorfa, já que a sílica cristalina é muito estável à temperatura normal, e da dimensão das partículas, uma vez que a reatividade aumenta com a superfície específica do material, sendo esta tanto maior quanto menores forem as partículas (Netto, 2006).

Como o teor de Al_2O_3 presente no material argiloso está predominantemente relacionado aos argilominerais, Lea (1971) destaca que argilas com maiores teores de Al_2O_3 resultam em metacaulinitas com maior atividade pozolânica. Ambroise *et al* (1993), Salvador (1995) e Souza (2003), também constataram a maior reatividade com a cal para o tipo de argila com maior teor de Al_2O_3 . Essa associação leva em consideração que quanto maior o teor de Al_2O_3 , maior o teor de material argiloso e, por conseguinte, uma maior quantidade da sílica presente no material estará relacionada ao material argiloso e maior sua reativa após calcinação e desidroxilação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram:

- argila utilizada comercialmente para a produção de tijolos e telhas, proveniente de indústria cerâmica do estado da Paraíba, denominada argila massaranduba;
- hidróxido de sódio, PA (VETEC);

3.2 Metodologia

A seguir serão descritas as etapas desenvolvidas para a realização deste trabalho onde é apresentado o fluxograma geral dessa pesquisa (Figura 3.1). A argila, extraída na forma de torrões, foi desagregada, passada na peneira ABNT N° 4 (abertura de 4,699mm) e em seguida cominuída em moinho de galga até atingir granulometria inferior a peneira ABNT N° 80 (abertura de 0,018mm).

O material submetido à caracterização foi cominuído e passado em peneira ABNT N° 200 (abertura 0,074mm), seco a 110°C. A caracterização da matéria-prima foi realizada através da determinação da sua composição química e por difração de raios X. Os ensaios foram executados no Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMa/UFCG.

Análise Química

A análise química fornece dados fundamentais de grande utilidade industrial e científica, apesar de não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas. A composição química da argila foi determinada através da técnica de detecção de fluorescências de raios X. O ensaio foi realizado em equipamento Shimadzu EDX 720, sendo determinada a composição química semi-quantitativa da amostra.

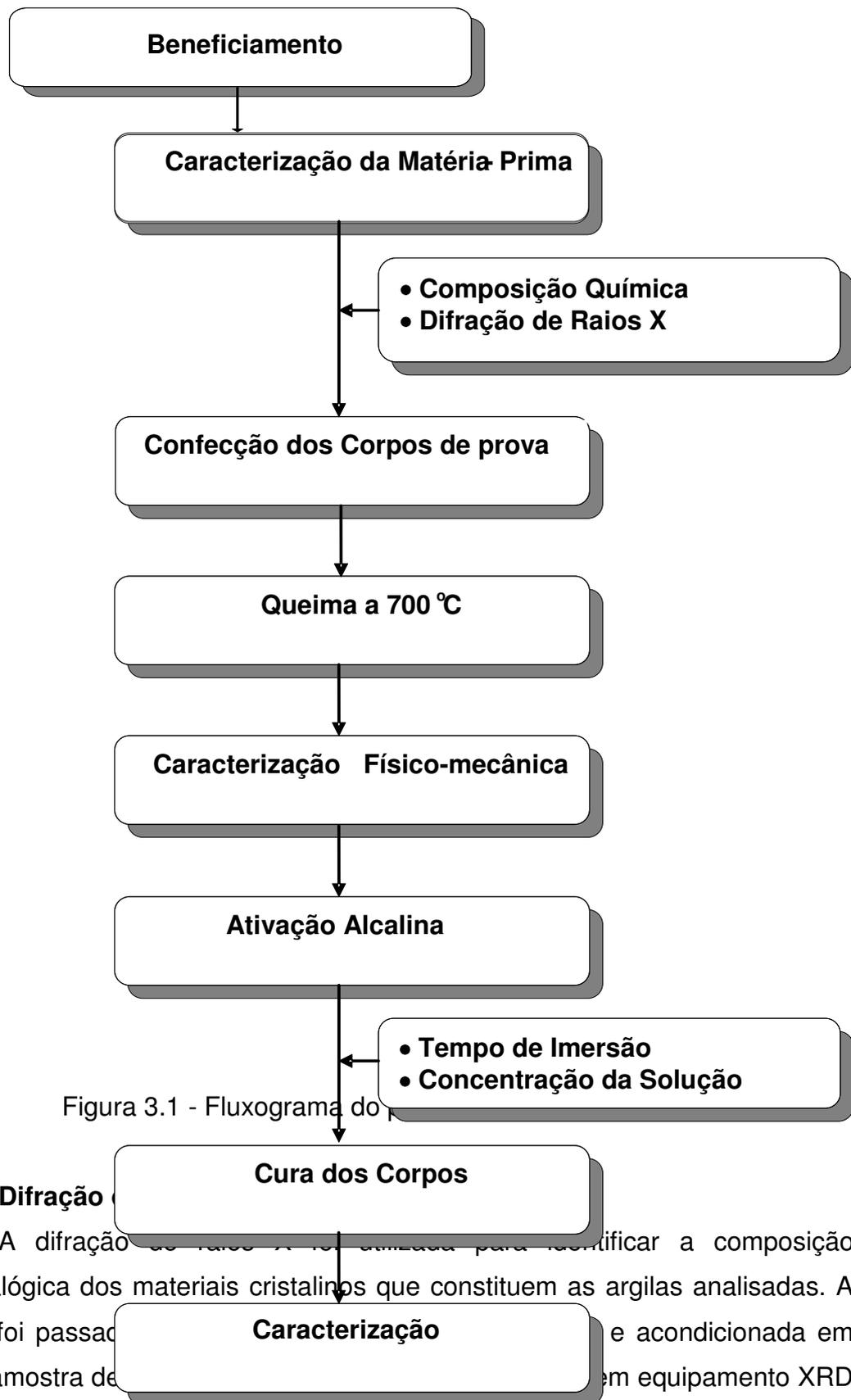


Figura 3.1 - Fluxograma do

Difração

A difração de raios X foi utilizada para identificar a composição mineralógica dos materiais cristalinos que constituem as argilas analisadas. A argila foi passada e acondicionada em porta amostra de equipamento XRD

6000 da Shimadzu. Foi utilizado o modo “fixed time”, com tempo de permanência de 0,6s, passo de 0,02°/s e radiação Cu K α (40kV/30mA).

Conformação dos corpos de prova

A argila foi moída até granulometria inferior a peneira ABNT N° 80 (abertura de 0,018mm), umedecida com água, de acordo com o teor indicado pelos ensaios de Casagrande e Pfefferkorn, mantida em repouso por 24h e submetida a extrusão, no Laboratório de Cerâmica e Polímeros da UAEMA/UFCG em extrusora Verdés modelo 050. Na realização dos ensaios de índice de plasticidade, as porcentagens de água encontradas foram de 19 e 21%, sendo escolhida a de 19%. Os corpos-de-prova foram conformados por extrusão com as seguintes dimensões: 50 mm x 10 mm x 10 mm, conforme Figura 3.2 mostrada abaixo.

Os corpos foram secos em estufa a 110°C por 24h e queimados a temperatura de 700°C, conforme mostra a Figura 3.3. O material após queima foi submetido a Difração de Raios X e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Em seguida foram determinadas as propriedades físico-mecânicas de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente de acordo com a sistemática proposta por Souza Santos (1989b). O módulo de ruptura à flexão dos corpos-de-prova foi determinado em ensaio de três pontos utilizando uma velocidade de aplicação de carga de 0,5mm/min.

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise utilizando a técnica de espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier foi realizada com material cominuído e passado em peneira ABNT N° 325 (0,044 mm), em temperatura ambiente e equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer. A técnica FTIR foi usada para identificar as bandas características dos grupos funcionais

presentes no material utilizado nesta pesquisa com a faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1}



Figura 3. 2 - Corpos de prova após extrusão.



Figura 3.3 - Corpos de prova queimados a 700°C.

Condições de tratamento

Os corpos de prova obtidos após queima a temperatura de 700°C foram submetidos a ativação alcalina através de imersão em solução de hidróxido de sódio. Visando avaliar a influência do tempo de imersão e da concentração da solução foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 com ponto central. A Tabela 3.1 apresenta as condições utilizadas durante esses tratamentos, onde as variáveis de entrada são concentração nos valores de 1,85 M e 5,57 M e tempo de imersão de 2 e 4 horas. Foi utilizado um ponto central com concentração de 3,74 M e tempo de imersão de 3 horas.

Tabela 3.1 - Condições utilizadas no planejamento fatorial 2²

Concentração da solução	Tempo de Imersão (h)	
1,85 Molar	2	4
3,74 Molar	3	
5,57 Molar	2	4

Os corpos foram imersos nas soluções na seguinte proporção, 10 corpos-de-prova (\approx 100g) para cada 70ml, variando-se as concentrações e os tempos de imersão, permitindo que a solução penetrasse nos corpos fornecendo sódio ao material e ao mesmo tempo alcalinizando o sistema.

Os corpos foram retirados da solução e secos ao ar por 24h (Figura 3.4) e em seguida submetidos à cura em temperatura ambiente e a 60°C. Os tempos de cura reportados nesse trabalho estão associados a todo período pós-imersão, secagem + tempo destinado a cura. Foram determinados os módulos de ruptura à flexão dos corpos após dois dias (48h) e sete dias de cura. A análise estatística dos resultados: concentração da solução e tempo de imersão, utilizou os resultados de resistência à flexão após dois e sete dias de cura para avaliar a significância das variáveis analisadas,

O material curado por sete dias, em temperatura ambiente e a 60°C, foram caracterizados conforme descrição da metodologia descrita anteriormente .

Análise do comportamento de envelhecimento dos corpos

Visando avaliar o comportamento de envelhecimento dos materiais ativados alcalinamente, foi realizada a cura dos corpos-de-prova tratados com soluções de 1,85 e 5,57 molar por 30 e 60 dias, em temperatura ambiente e a 60°C. Em seguida determinou-se o módulo de ruptura à flexão dos corpos-de-prova de modo a analisar possíveis variações no comportamento mecânico com o decorrer do tempo. Os corpos curados por 60 dias foram caracterizados por difração de raios X



Figura 3.4 - Corpos de prova após imersão em solução alcalina e prontos para a cura em temperatura ambiente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4.1 apresenta a composição química da argila massaranduba. Pode-se observar que ela apresenta elevada fração de SiO_2 , no entanto, observa-se também a presença de pequenos teores de K_2O , MgO e CaO que podem influenciar no processo de geopolimerização.

Tabela 4.1 - Composição química da amostra massaranduba

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	CaO	TiO_2	SO_3	Na_2O
60,73	25,25	6,52	2,97	1,75	1,32	1,13	0,16	0,0

A Figura 4.1 apresenta difratograma de raios X da argila massaranduba. Verifica-se que a amostra apresenta as seguintes fases mineralógicas: quartzo, caulinita, mica e feldspato.

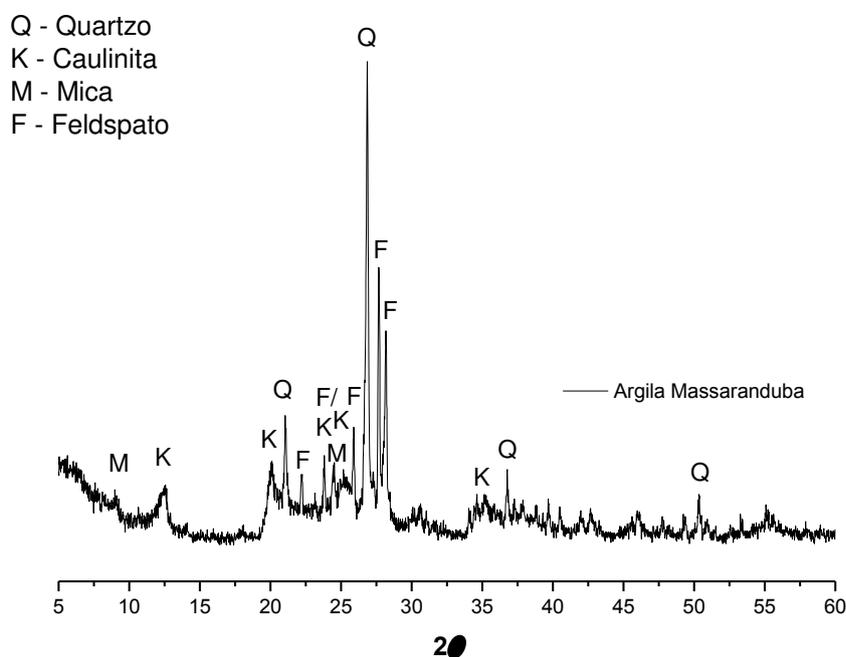


Figura 4.1 - Difratograma da amostra massaranduba

A Figura 4.2 apresenta o difratograma de raios X da argila massaranduba calcinada a 700 °C, observa-se que a estrutura da caulinita foi destruída com a queima a 700 °C, não sendo observados picos associados a esse argilomineral. A mica não foi destruída com a queima a 700°C, o que indica que seu grau de participação na reação de geopolimerização será menor que o da metacaulinita, já que argilominerais cristalinos geopolimerizam muito lentamente, mesmo em condições altamente alcalinas.

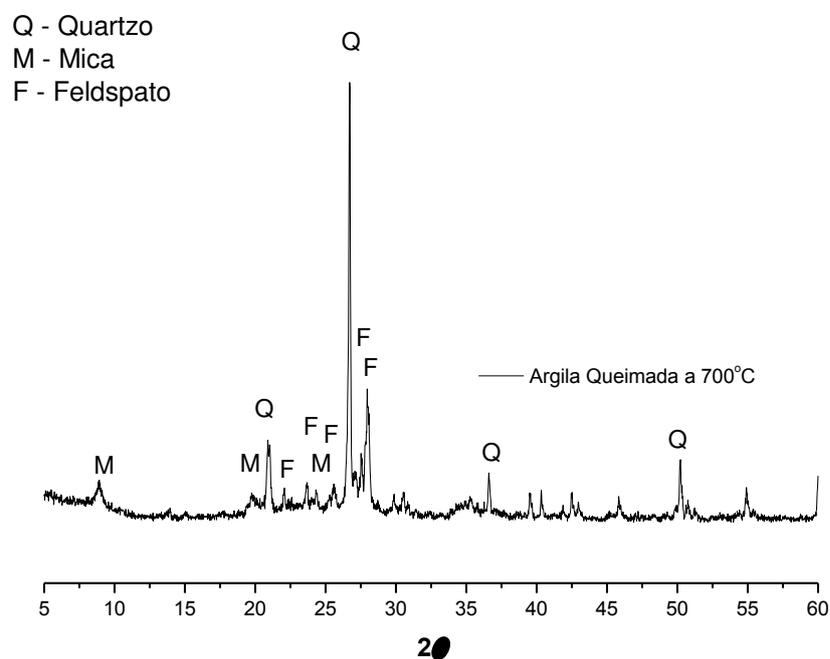


Figura 4.2 - Difratograma da argila massaranduba queimada a 700 °C.

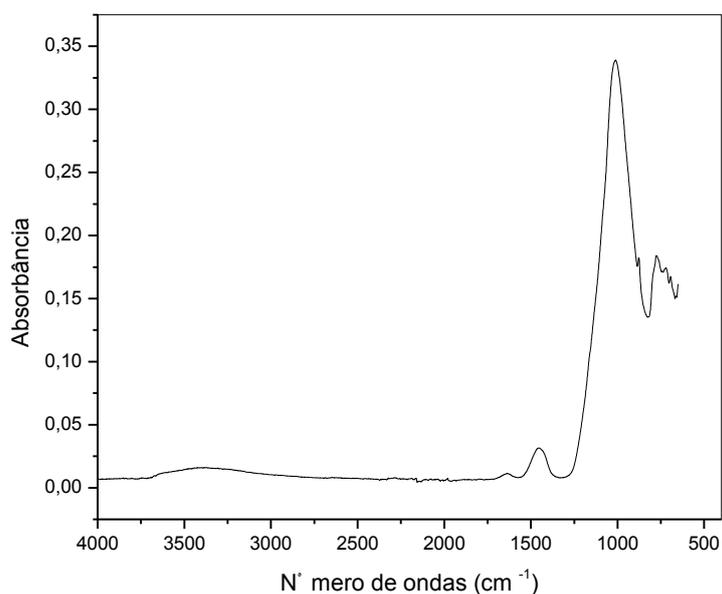


Figura 4.3 – Espectro de FTIR da argila massaranduba queimada a 700 °C

No espectro de infravermelho do material de referência argila massaranduba, observa-se quatro regiões distintas: a primeira banda está entre 3750 e 2800 cm^{-1} que segundo a literatura, (Vargas, 2006) é típico de OH^- (OH) que normalmente está associada à presença de pontes de hidrogênio. A segunda está entre 1600 e 1300 a terceira está entre 1250 e 750 típica de estiramento de Si – O e a última observa-se várias bandas pequenas onde o número de ondas corresponde a Si – O – Al, segundo (Aranha, 2002) onde se dá a substituição isomórfica de Si tetraédrica por Al tetraédrica.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da caracterização físico-mecânica dos corpos-de-prova queimados a 700°C, apresentando os valores de absorção aparente (AA), porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA) e módulo de ruptura dos corpos queimados a 700°C. Souza Santos (1989b) indica que as massas cerâmicas após queima devem apresentar absorção de água inferior a 25% e módulo de ruptura superior a 5,0MPa para uso na produção de blocos cerâmicos. Assim, os resultados apresentados na Tabela

4.2 indicam que a argila massaranduba após queima a 700°C apresenta potencial de utilização para a produção de blocos cerâmicos.

Tabela 4.2 - Características físico-mecânicas dos corpos queimados a 700°C

Amostra	AA (%)	PA (%)	DA (%)	MR (MPa)
Após 700°C	12,49 ± 0,11	24,31 ± 0,21	1,94 ± 0,01	12,53 ± 0,23

^a AA – Absorção de água, PA – Porosidade aparente, DA – Densidade aparente, MR – Módulo de ruptura à flexão

A Tabela 4.3 apresenta os valores médios dos módulos de ruptura à flexão obtidos para os corpos tratados conforme o planejamento experimental descrito na Tabela 3.1 e curados por dois e sete dias. Comparando os dados apresentados abaixo com o módulo apresentado na Tabela 4.2 verifica-se que houve uma elevação na resistência mecânica depois da ativação alcalina de acordo com a cura de dois e sete dias, atingindo aumentos superiores a 40% após sete dias de cura.

Tabela 4.3 - Valores médios dos módulos de ruptura após cura a dois e sete dias

Condições	Módulo de ruptura á flexão			
	Cura em Temperatura Ambiente		Cura em 60°C	
	2 dias	7 dias	2 dias	7 dias
1,85M 2h	13,12 ± 0,87	13,70 ± 0,37	13,94 ± 1,21	14,25 ± 0,90
1,85M 4h	11,76 ± 0,67	13,79 ± 1,21	13,99 ± 1,92	14,31 ± 1,11
3,74M 3h	16,92 ± 0,90	16,67 ± 1,34	16,09 ± 1,12	15,93 ± 0,34
5,57M 2h	16,29 ± 1,84	17,42 ± 1,45	14,57 ± 3,58	14,91 ± 1,35
5,57M 4h	15,48 ± 2,07	18,62 ± 0,58	10,94 ± 3,17	13,09 ± 3,82

A Figura 4.4 e a Tabela 4.4 apresentam os resultados da análise de significância estatística dos parâmetros, concentração da solução e tempo de imersão no comportamento mecânico (módulo de ruptura) dos corpos ativados alcalinamente (conforme o planejamento fatorial 2² executado).

Verifica-se que para a cura em temperatura ambiente, Figura 4.3a e 4.3b, a concentração possui influência (significância estatística) tanto para o período de dois como de sete dias. No entanto, o tempo de imersão e a interação entre a concentração e o tempo de imersão não foram significativos em ambos os períodos analisados. Observa-se também que a curvatura (indicativo que a relação do módulo de ruptura com as variáveis não é linear) é significativa apenas para dois dias de cura.

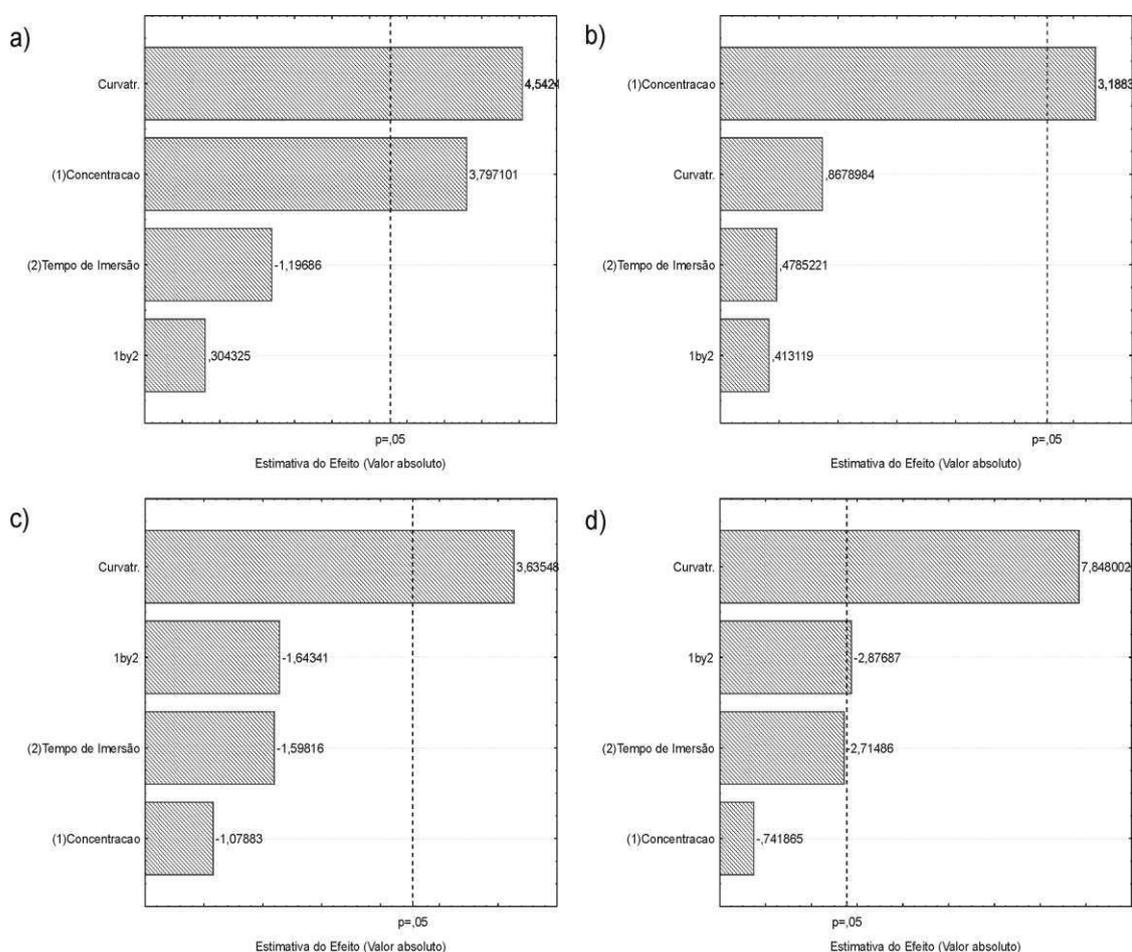


Figura 4.4 - Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para um nível de significância de 5%: a) TA e 2 dias de cura, b) TA e 7 dias de cura, c) T60 °C e 2 dias de cura, d) T 60 °C e 7 dias de cura

Ao analisar a cura em 60°C, verifica-se que há um comportamento distinto das variáveis estudadas no que se refere a significância estatística com

relação ao módulo de ruptura. A concentração não apresentou significância em nenhum dos dois períodos de cura. Por outro lado, a curvatura mostrou-se significativa em ambos os períodos e após sete dias de cura verifica-se que o tempo de imersão e sua interação com a concentração passam a ter influência ao nível de significância de 5% no módulo de ruptura.

A Tabela 4.4 reforça os dados apresentados na Figura 4.2, vindo ao encontro dos seus resultados. Com base na Tabela 4.4 e Figura 4.2 verifica-se que a cura em condições ambientais é mais influenciada pela concentração da solução que a cura a 60 °C. Por outro lado, a interação entre a concentração e o tempo de imersão aparenta ser mais influente quando da cura a 60°C, o que indica que maiores cuidados devem ser tomados quando da execução de cura a 60°C.

Tabela 4.4 – Valor p das variáveis analisadas para um nível de significância de 5%, para a cura em temperatura ambiente e 60°C por dois e sete dias

Condições	Valor p das Variáveis			
	Concentração	Tempo de Imersão	Interação ^c	Curvatura
TA ^a – 2 Dias de Cura	0,019151	0,297444	0,776056	0,010478
TA ^a – 7 Dias de Cura	0,033270	0,657260	0,700705	0,434418
T60 ^b – 2 Dias de Cura	0,341375	0,185251	0,175643	0,022053
T60 ^b – 7 Dias de Cura	0,499365	0,053269	0,045155	0,001424

^aTemperatura Ambiente, ^bTemperatura de 60°C, ^cInteração concentração-tempo de imersão

As Figuras 4.4 a 4.8 ilustram o comportamento do módulo de ruptura frente as variáveis analisadas de acordo com as superfícies de resposta obtidas. As figuras abaixo ilustram exatamente o comportamento descrito pelas curvas de Pareto e valores p apresentados na Figura 4.2 e Tabela 4.4, sendo possível observar que a concentração da solução de tratamento apresenta uma influência mais significativa quando da cura em temperatura ambiente e que há pouca influência do tempo de imersão no módulo independentemente das condições de cura.

Observa-se que os melhores resultados estão sendo mostrados na cura de sete dias em temperatura ambiente onde foram encontrados os valores

mais altos para o módulo de ruptura, como se observa na área vermelha da superfície dos gráficos.

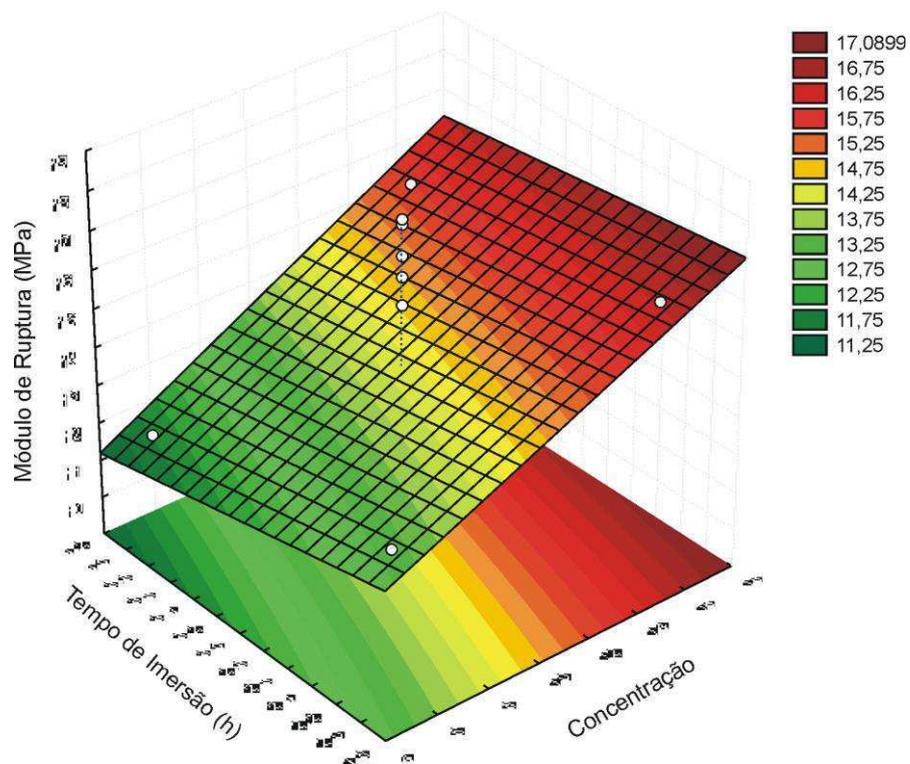


Figura 4.5 - Superfície fitada para a cura por dois dias em temperatura ambiente

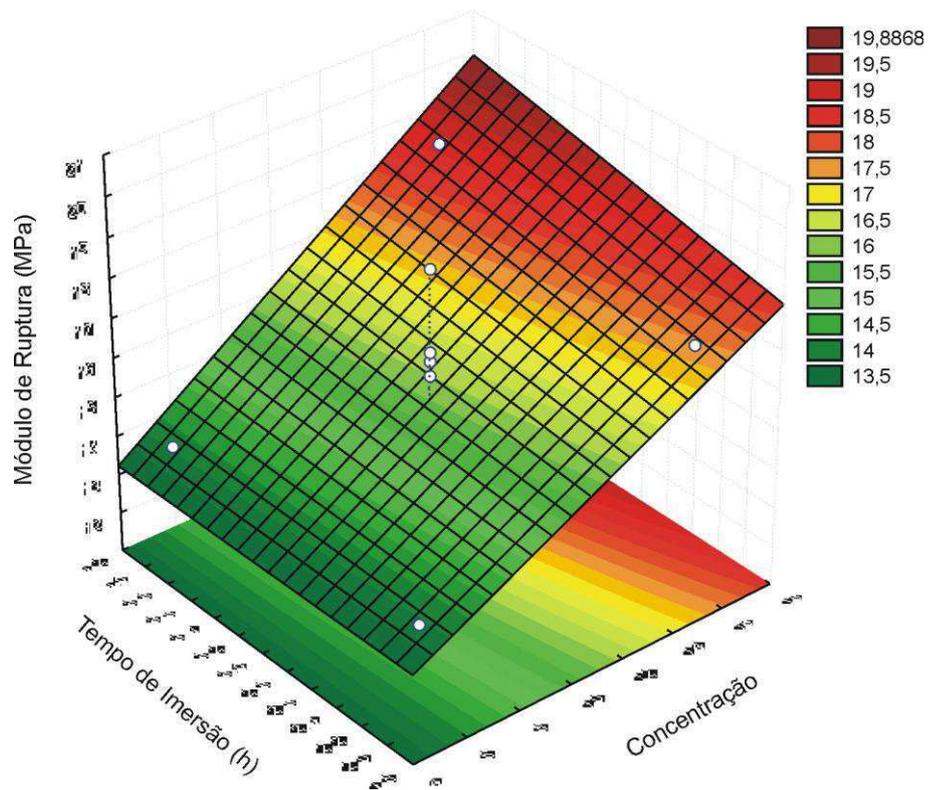


Figura 4.6 - Superfície fitada para a cura por sete dias em temperatura ambiente

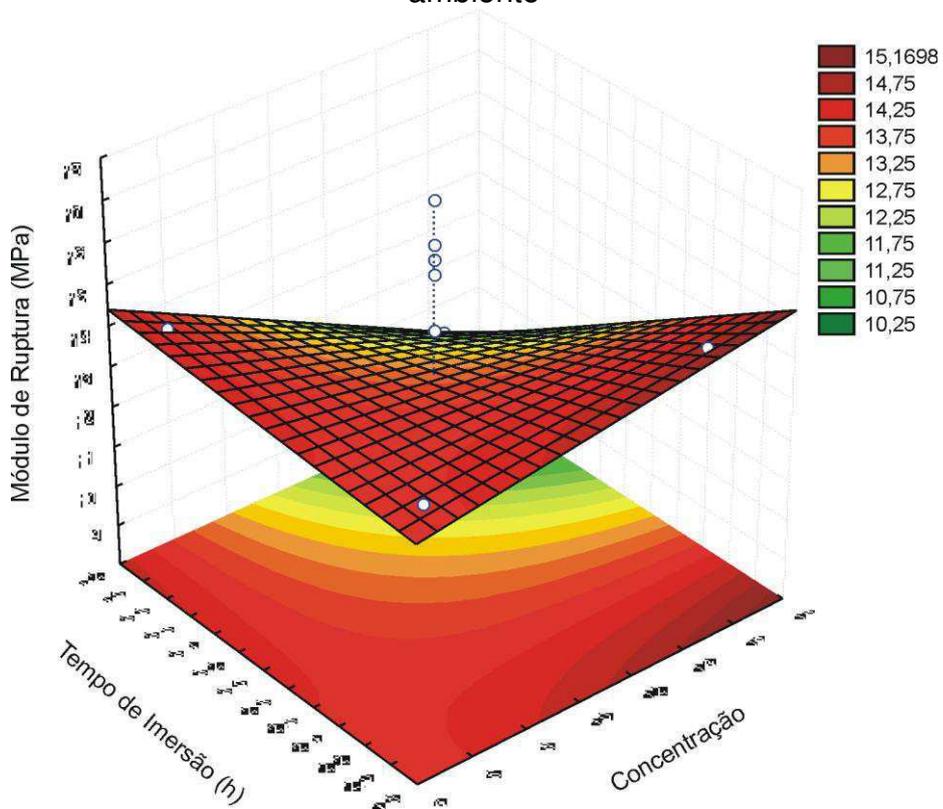


Figura 4.7 - Superfície fitada para a cura por dois dias em 60°C

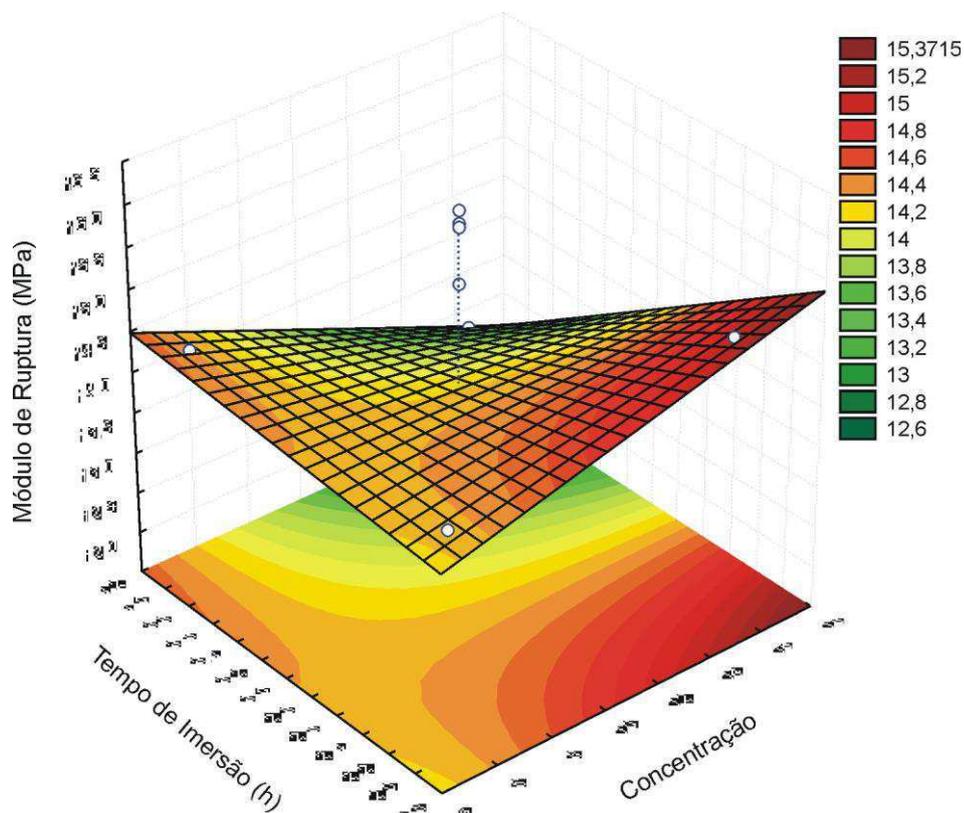


Figura 4.8 - Superfície fitada para a cura por sete dias em 60°

A Tabela 4.5 apresenta as composições químicas das amostras após imersão em solução alcalina e cura por sete dias. Verifica-se que o teor de sódio incorporado nas amostras variou diretamente com a concentração da solução, enquanto que não se observam variações significativas com o tempo de imersão. O que vem ao encontro dos dados estatísticos apresentados anteriormente, justificando a significância estatística da concentração das soluções.

Observando-se a composição química das amostras após imersão em solução alcalina e cura por sete dias (Tabela 4.5), constatou-se a presença de Na₂O, que confrontando com a Tabela 4.1, pode-se então dizer que houve incorporação de sódio no material, o que é indispensável para a ativação alcalina.

Tabela 4.5 - Composição química das amostras após imersão em solução e cura por sete dias

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	SO ₃
1,85M 2h TA ^a	59,21	24,72	6,42	2,96	2,28	1,66	1,21	0,95	0,17
1,85M 4h TA ^a	60,08	24,12	6,19	2,90	2,44	1,60	1,24	1,08	0,16
3,74M 3h TA ^a	58,90	23,70	6,51	2,92	3,65	1,56	1,22	0,91	0,12
5,57M 2h TA ^a	58,47	23,75	6,36	2,89	4,23	1,47	1,23	1,13	0,13
5,57M 4h TA ^a	58,05	23,97	6,44	2,92	4,58	1,49	1,19	1,09	0,14
1,85M 2h T60°C	59,63	24,64	6,42	2,97	1,97	1,72	1,22	1,09	0,16
1,85M 4h T60°C	59,26	24,17	6,49	2,94	2,76	1,71	1,25	1,09	0,14
3,74M 3h T60°C	59,01	23,69	6,50	2,93	3,57	1,50	1,25	0,93	0,13
5,57M 2h T60°C	58,36	23,77	6,54	2,98	3,88	1,59	1,27	0,92	0,16
5,57M 4h T60°C	57,86	23,31	6,59	2,96	4,93	1,50	1,27	0,96	0,14

^a Temperatura Ambiente

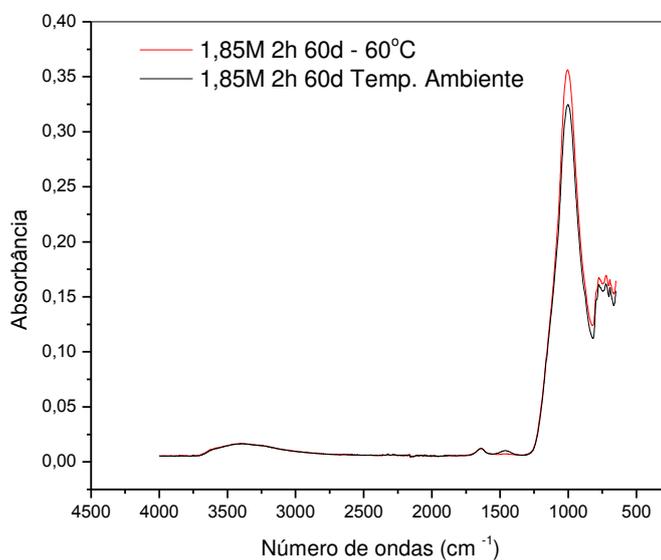


Figura 4.9 – Espectro de FTIR do material ativado com concentração de 1,85 M, tempo de imersão de 2 horas, curados durante 60 dias em temperatura ambiente e 60°C.

A Figura 4.9 mostra a Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, onde na comparação com o FTIR do material de referência observa-se que o mesmo número de bandas, ou seja quatro bandas em relação ao material com a concentração de 1,85M, 2h, 60d, e 60 graus, mas, nota-se que a temperatura ambiente observa-se uma banda discreta entre 1500 e 1300 cm^{-1} que pode ser o ativador alcalino incorporado no material (Aranha *et al.*, 2002).

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam os difratogramas de raios X das amostras tratadas com solução alcalina e curadas por sete dias. Verifica-se que as amostras possuem quartzo, feldspato e mica, provavelmente oriundos da matéria-prima, argila massaranduba (Figura 4.1). Os difratogramas indicam que a estrutura da mica não foi destruída após queima a 700°C, indicando que o potássio presente na sua estrutura, provavelmente, não participou ou contribuiu em pequena escala para o processo de geopolimerização. Os materiais ativados alcalinamente também apresentam como constituinte cristalino um sílico-aluminato hidratado, possivelmente oriundo da reação de ativação alcalina.

Nas Figuras 4.10 e 4.11 observa-se também a presença de um pico, identificado nas figuras como pico "X", possivelmente relacionado à presença de silicato de sódio. No entanto, observou-se a presença de apenas um dos seus picos principais, portanto não se pode afirmar se há ou não silicato de sódio nas amostras. O silicato pode se formar pela reação entre a solução alcalina e o quartzo presente nas amostras ou entre a solução e a sílica oriunda do material argiloso devido um excesso de sódio.

A possível presença de silicato de sódio pode ser nociva para o material que se busca desenvolver em virtude do silicato ser solúvel em água, podendo migrar para sua superfície ou zonas sub-superficiais promovendo os fenômenos de eflorescência ou sub-eflorescência.

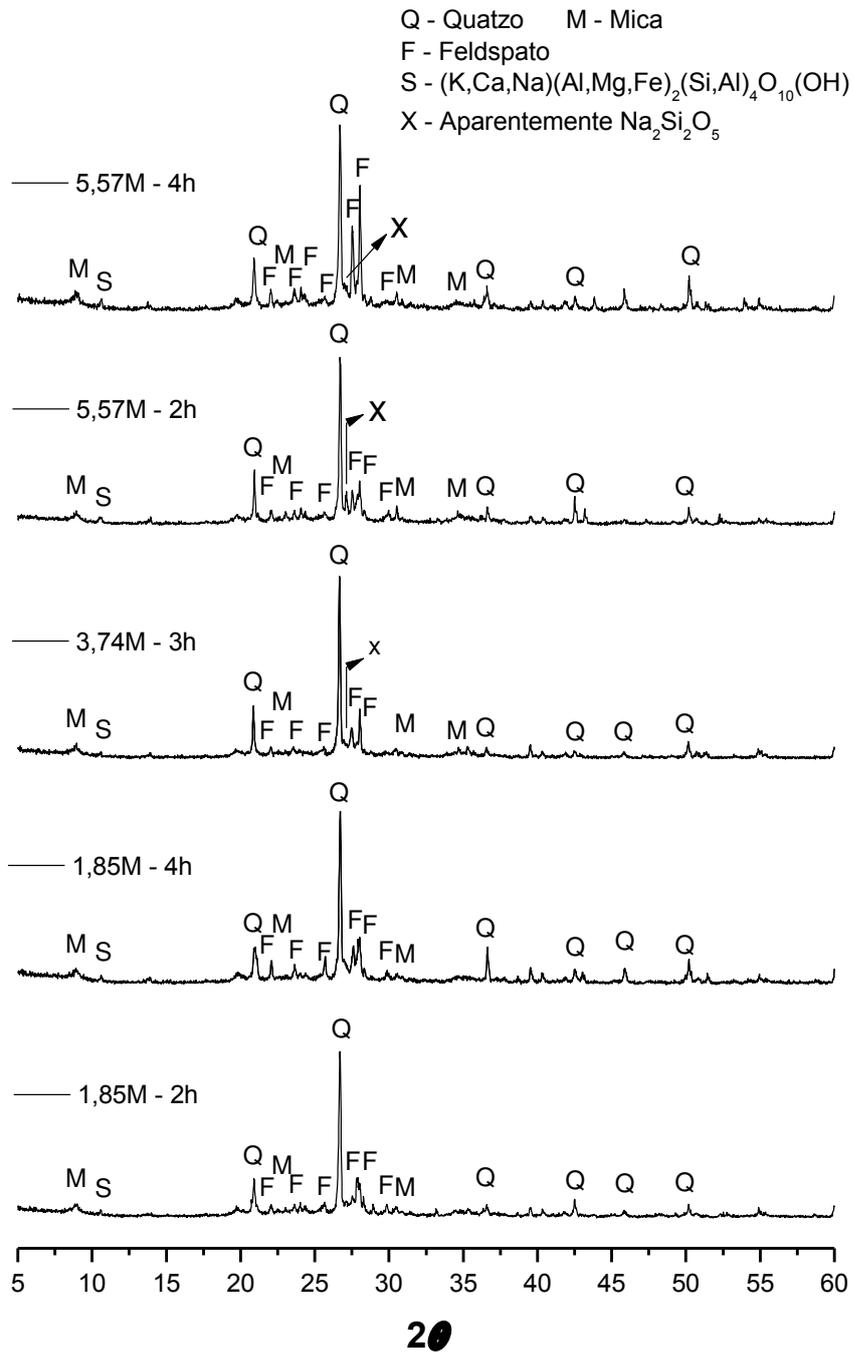


Figura 4.10 - Difractogramas das amostras tratadas e curadas por sete dias em temperatura ambiente

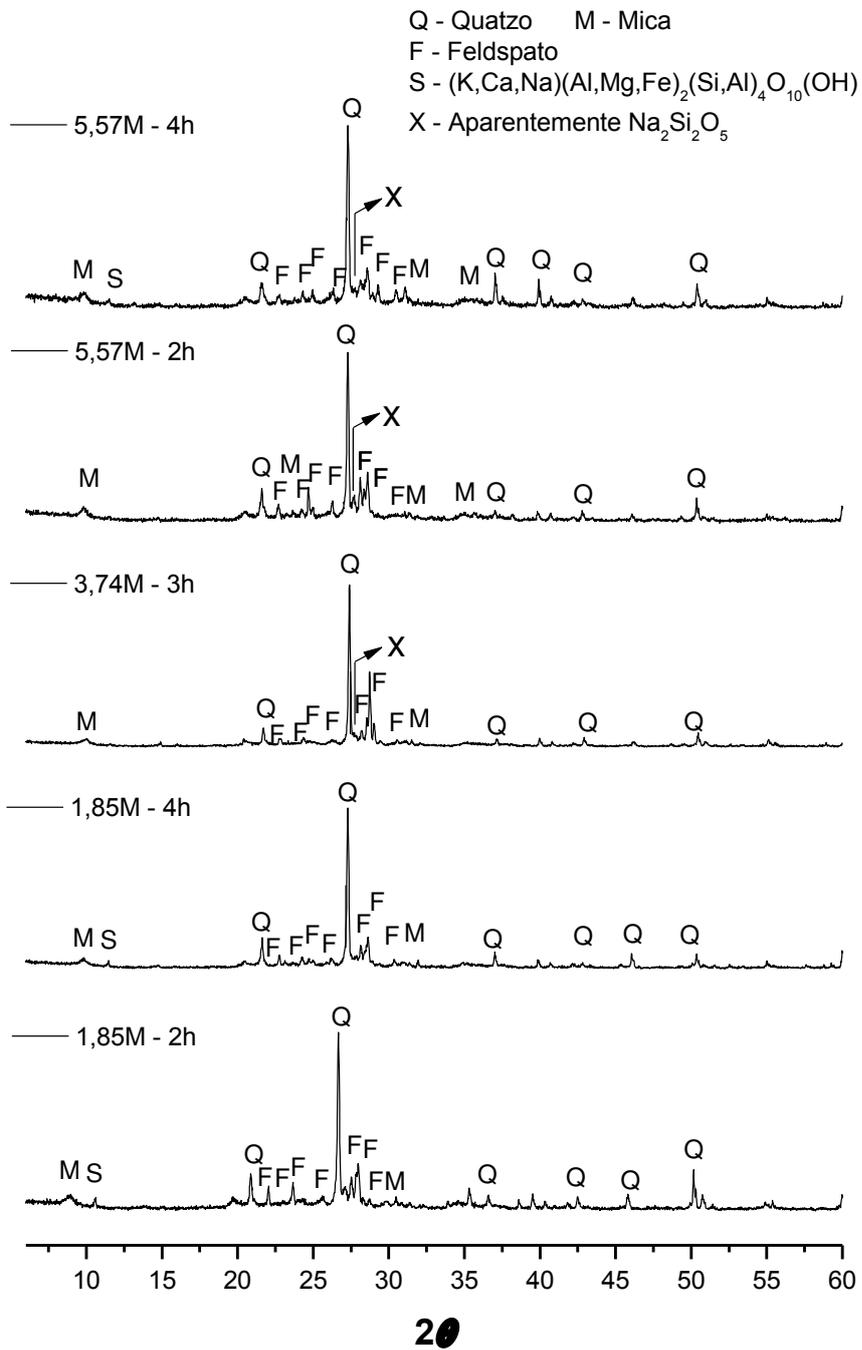


Figura 4.11 - Difractogramas das amostras tratadas e curadas por sete dias em 60°C

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam os difratogramas de raios X das amostras tratadas com solução alcalina e curadas por sessenta dias a temperatura ambiente e 60°C. Observa-se a presença de quartzo, mica, feldspato, provavelmente vindos da matéria prima. Não foi verificada alteração nos constituintes cristalinos do corpo ativado com o aumento do tempo de cura de sete para sessenta dias.

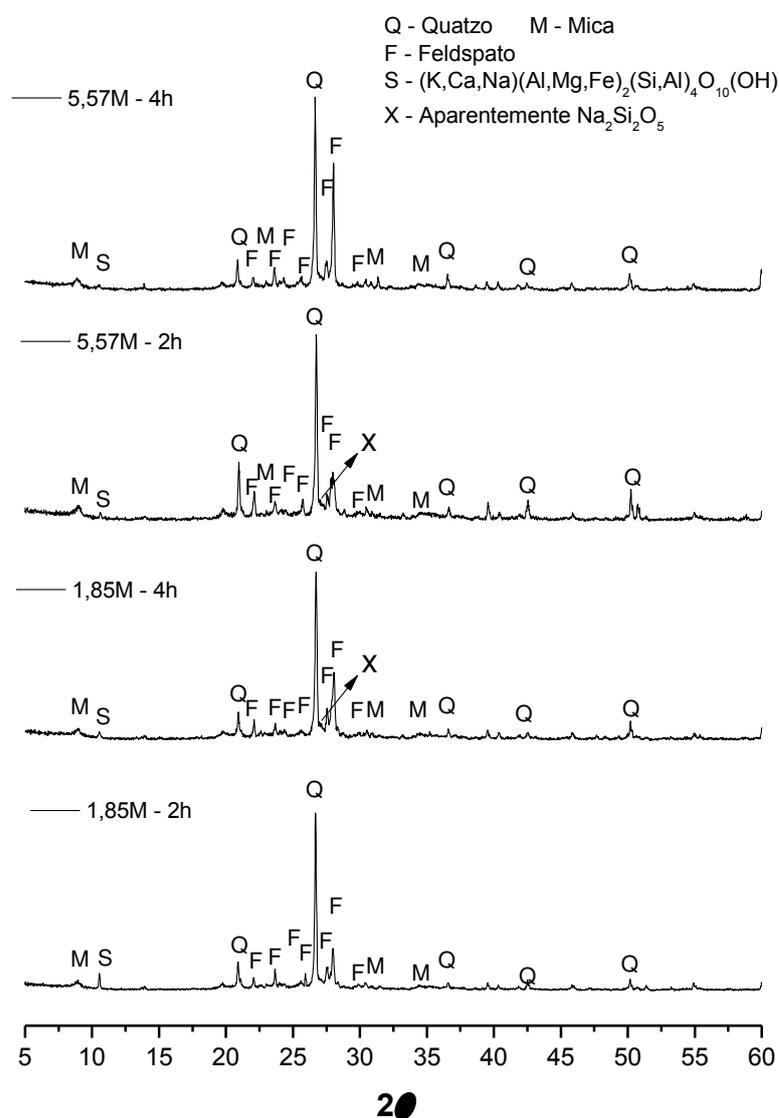


Figura 4.12 - Difratogramas das amostras tratadas e curadas por sessenta dias em temperatura ambiente.

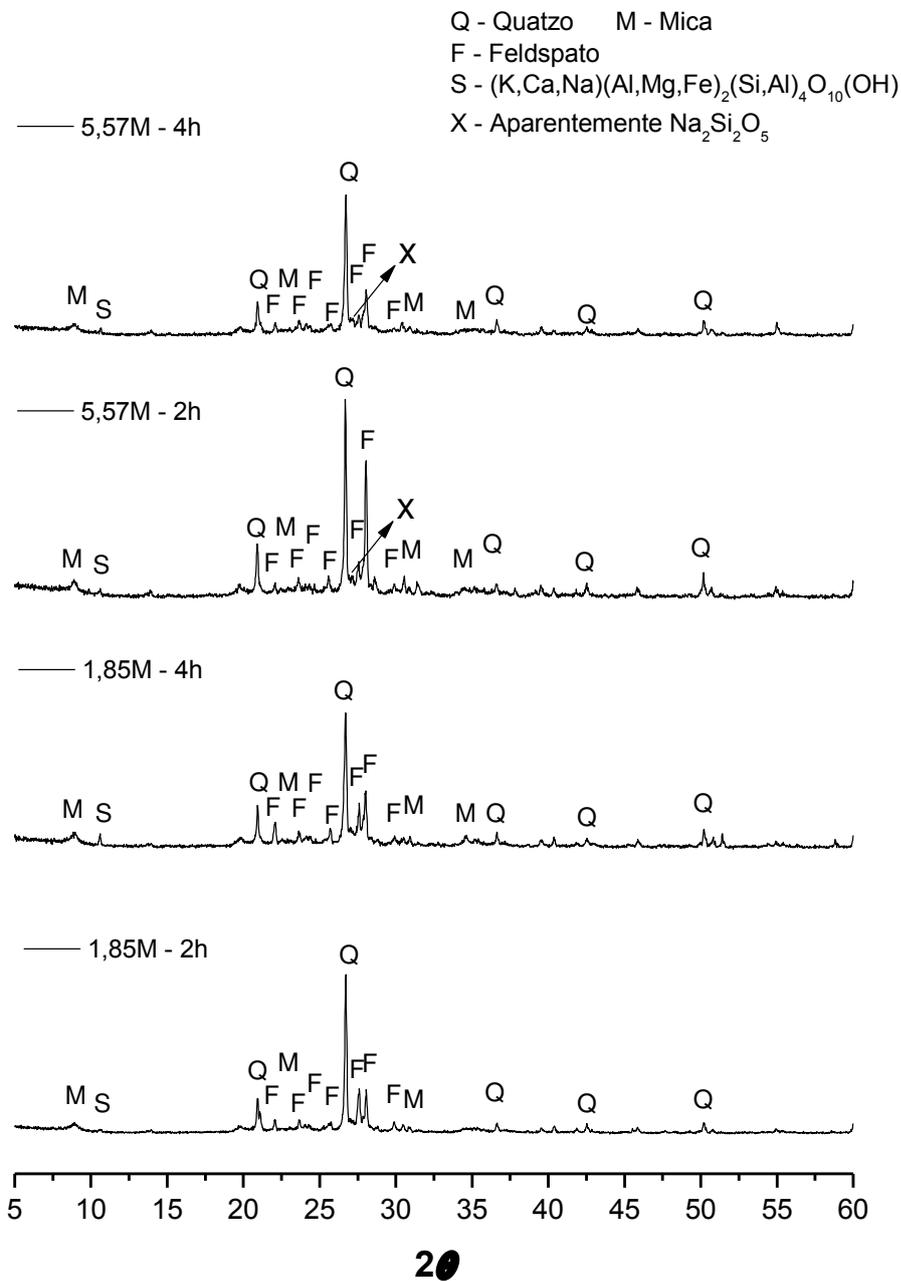


Figura 4.13 - Difractogramas das amostras tratadas e curadas por sessenta dias em 60°C.

As Tabela 4.6 a) e b) apresentam os resultados dos módulos de ruptura dos corpos curados por 2, 7, 30 e 60 dias em temperatura ambiente e em 60°C. A Figura 4.14a e 4.14b ilustra a evolução do comportamento mecânico com os

dias de cura apresentada na Tabela 4.6 reportando para Vargas(2006), onde observa-se aumento na resistência nas aplicações pesquisadas, já que a literatura não oferece trabalhos para que haja a comparação, reporta-se por analogia. O valor apresentado na Figura 4.11 para “**0 dias**” de cura refere-se ao módulo de ruptura do material após queima a 700°C, sem ativação alcalina (valor de referência).

Tabela 4.6a - Valores médios dos módulos de ruptura após dois, sete, trinta e sessenta dias de cura em temperatura ambiente

Módulo de ruptura à flexão				
Cura a 60 graus				
	2 dias	7 dias	30 dias	60 dias
1,85M 2h	13,94 ± 1,21	14,25 ± 0,90	13,16 ± 0,58	14,30 ± 0,71
1,85M 4h	13,99 ± 1,92	14,31 ± 1,11	13,48 ± 0,75	15,42 ± 0,83
3,74M 3h	16,09 ± 1,12	15,93 ± 0,34	-	-
5,57M 2h	14,57 ± 3,58	14,91 ± 1,35	10,10 ± 3,08	10,54 ± 3,58
5,57M 4h	10,94 ± 3,17	13,09 ± 3,82	7,11 ± 0,59	8,53 ± 2,56

Tabela 4.6b - Valores médios dos módulos de ruptura após dois, sete, trinta e sessenta dias de cura em 60°C

Módulo de ruptura à flexão				
Cura a 60 graus				
	2 dias	7 dias	30 dias	60 dias
1,85M 2h	13,94 ± 1,21	14,25 ± 0,90	13,16 ± 0,58	14,30 ± 0,71
1,85M 4h	13,99 ± 1,92	14,31 ± 1,11	13,48 ± 0,75	15,42 ± 0,83
3,74M 3h	16,09 ± 1,12	15,93 ± 0,34	-	-
5,57M 2h	14,57 ± 3,58	14,91 ± 1,35	10,10 ± 3,08	10,54 ± 3,58
5,57M 4h	10,94 ± 3,17	13,09 ± 3,82	7,11 ± 0,59	8,53 ± 2,56

Com base na Figura 4.14 verifica-se que para os materiais curados a temperatura ambiente há uma evolução gradativa da resistência mecânica até os sete dias de cura, sendo observada uma estabilização após trinta dias de

cura para os materiais tratados com solução 5,57M e um aparente decréscimo do módulo para os materiais tratados com solução 1,85M. Não se observa diferença significativa no comportamento mecânico dos corpos imersos por 2h e 4h após 30 dias de cura, o que vem ao encontro do que já foi evidenciado anteriormente para dois e sete dias de cura.

O comportamento dos materiais curados a 60°C é diferente do observado para a cura a temperatura ambiente. Inicialmente verifica-se um elevado desvio nos dados, o que indica que pode haver fatores favorecendo um espalhamento nos valores de resistência, como por exemplo, cristalização ou hidratação de sais no interior do material (o que pode agir como defeito no material). Segundo, não é observada uma elevação gradual da resistência com os dias de cura, verificando-se inclusive um decréscimo do módulo de ruptura após trinta dias de cura. Esse decréscimo é significativo e muito importante principalmente porque provoca resistências inferiores ao do material inicial (sem ativação alcalina), indicando que algum fenômeno está agindo de modo a degradar o corpo cerâmico ao invés de melhorar seu comportamento mecânico.

Na Figura 4.14a, observa-se que na cura realizada a temperatura ambiente o maior valor do módulo de ruptura à flexão está presente numa concentração de 5,57 M, tempo de imersão de 4 horas e tempo de cura de 7 dias, e que o menor valor é referente a concentração de 1,85 M, tempo de imersão de 4 horas e cura de 60 dias. Na Figura 4.14b onde a cura foi realizada a 60 graus encontramos um maior valor do módulo de ruptura numa concentração de 1,85 M, com um tempo de imersão a 4 horas e tempo de cura em 60 dias enquanto que, o menor valor está na concentração de 5,57 M, tempo de imersão de 4 horas e tempo de cura 30 dias.

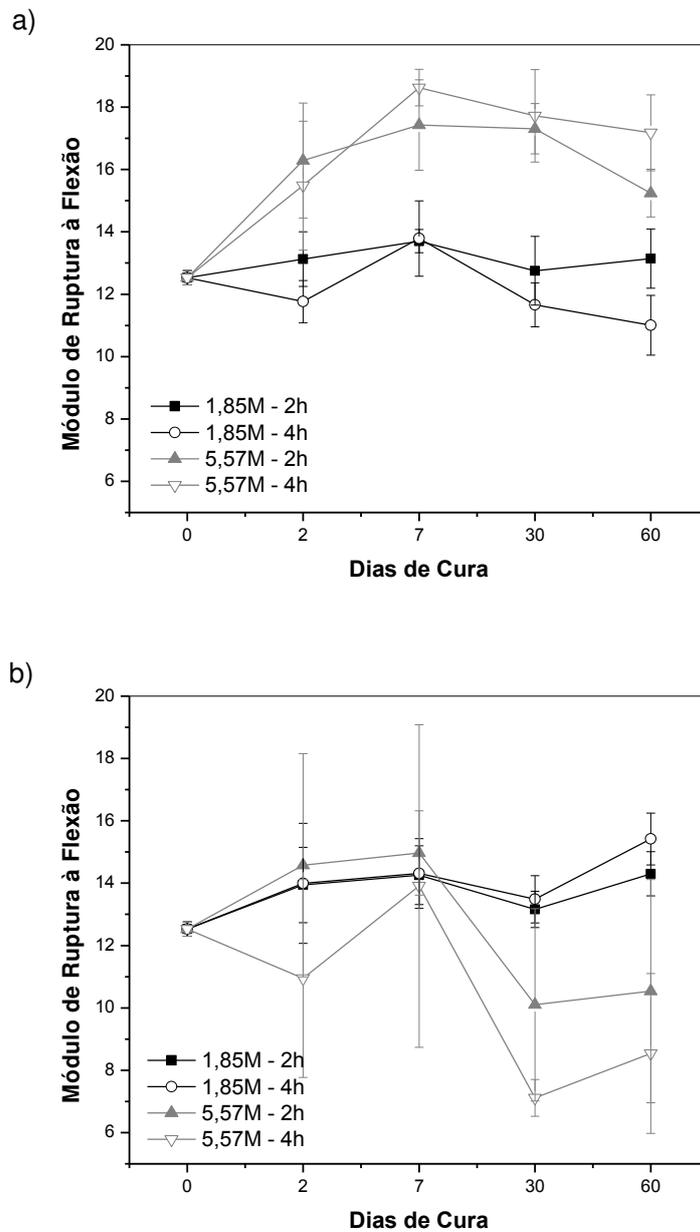


Figura 4.14. Evolução do módulo de ruptura à flexão com o decorrer dos dias de cura, a) cura em temperatura ambiente, b) cura em 60°C

Na Tabela 4.7 tem-se um resumo das variações do módulo de ruptura dos materiais ativados alcalinamente com o decorrer do tempo de cura. Observamos que em 48 horas na mesma concentração aumentando o tempo de imersão em temperatura ambiente houve um aumento do módulo de

ruptura. Já na temperatura de cura de 60°C houve aumento e diminuição do módulo quanto da ativação por 4h em solução de 5,57M.

Na cura de 7 dias, observa-se aumento do módulo em todas as condições de tratamento, no entanto foram mais intensas quando da ativação com solução de 5,57M e cura em temperatura ambiente. Todos os materiais curados a 60°C por sete dias apresentaram elevação na sua resistência.

No entanto, na cura por trinta dias observa-se elevada perda de resistência (em relação aos sete dias de cura) nos materiais curados a 60°C, sendo observado decréscimo do módulo nos corpos tratados na concentração de 5,57M. Aos sessenta dias de cura os corpos que apresentaram maior variação positiva no módulo de ruptura foram aqueles tratados com solução 5,57M e curados ao ambiente, enquanto que os ativados nas mesmas condições e curados a 60°C foram os que apresentaram maiores decréscimos na resistência.

Tabela 4.7. Porcentagem de variação do módulo de ruptura em relação ao material sem tratamento

Tratamento	48h		7 dias		30 dias		60 dias	
	Tamb ^a	60°C	Tamb ^a	60°C	Tamb ^a	60°C	Tamb ^a	60°C
1,85M - 2h	4,77	11,30	9,36	13,80	1,81	5,05	4,92	14,16
1,85M - 4h	-6,09	11,71	10,06	14,24	-6,94	7,63	-12,16	23,08
5,57M - 2h	30,04	8,00	39,11	19,52	38,16	-19,38	21,68	-15,89
5,57M - 4h	23,58	-12,63	48,67	4,53	41,48	-43,21	37,12	-31,86

^a Temperatura ambiente

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se chegar as seguintes conclusões:

- a argila utilizada é constituída predominantemente por SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 e possui os seguintes constituintes mineralógicos: quartzo, caulinita, mica e feldspato;
- a argila utilizada após calcinação a 700°C apresenta como constituintes cristalinos quartzo, mica e feldspato;
- o tempo de imersão (2 ou 4h) não influencia de forma estatisticamente significativa o módulo de ruptura dos corpos curados em temperatura ambiente, enquanto a variação da concentração da solução de ativação alcalina aumenta o módulo de ruptura dos corpos curados em temperatura ambiente de forma estatisticamente significativa;
- a concentração da solução de ativação alcalina não influencia de forma estatisticamente significativa o módulo de ruptura dos corpos curados a 60°C ;
- os corpos ativados alcalinamente apresentaram em suas composições química teores de Na_2O de variando de 2 a 5%;
- após sete dias de cura há o desenvolvimento de fase cristalina de silicoaluminato de sódio nas amostras curadas em temperatura ambiente e em 60°C independentemente das condições de ativação alcalina;
- a evolução do módulo de ruptura dos corpos ativados alcalinamente com o decorrer do tempo de cura depende da temperatura de cura e das condições de tratamento alcalino;
- conforme a condição de tratamento e de cura pode ocorrer a diminuição da resistência do material;
- os maiores módulos de ruptura são obtidos nos corpos submetidos a condições alcalinas e curados em temperatura ambiente.

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Análise em diferentes temperaturas de calcinação fixando o tempo de imersão e variando a temperatura e o tempo de cura, a partir desta pesquisa.
- Análise de espectroscopia de infravermelho do acompanhamento da evolução microestrutural.
- Análise de porosimetria de mercúrio da evolução da distribuição dos poros dos materiais ativados durante o período de cura
- Avaliação do comportamento mecânico em tempos de cura superiores a um ano.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, T.T.G., **Indústrias de Cerâmica Vermelha, você já ouviu falar?**, <<http://www.administradores.com.br/informe-se/artigos/industrias-de-ceramica-vermelha-voce-ja-ouviu-falar/43664/>> Acesso em 01 de setembro de 2010.

AMBROISE, J.; MARTIN-CALLE, S.; PÉRA, J. Pozzolanic behavior of thermally activated kaolim. In: International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Istanbul, Turkey. **Proceedings... Detroit: American Concrete Institute**, v. 2, pp. 731-748, 1993.

ARANHA, I. B., OLIVEIRA, C.H., NEUMANN, R., ALCOVER NETO, A. LUZ, A.B. – **Caracterização mineralógica de bentonitas brasileiras**, XIX ENTMME - Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, CT2002-174-00 2002.

BARBIERI, L.; BONAMARTINI, A.C.; LANCELLOTTI, I. **Journal of European Ceramic Society**, Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from Municipal and industrial wastes, v. 20 , p. 2477, 2000.

BARBOSA, V. F. F., MACKENZIE, K. J. D. and THAUMATURGO, C., Synthesis and Characterization of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Sílica: sodium polysialate polymers, **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, n. 309-317, pp. 309-317, 2000.

BELL, J., GORDON, M., KRIVEN, W., - **Geopoliméric Cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins**, Department of Materials Science and Engineering – University of Illinois at Urbana-Champaign, USA. 2005.

BRECK, D.W., Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use, **Chemistry Materials**, Editora John Wiley & Sons Inc, New York, 1973.

BUSTAMANTE , G.M., BRESSIANI, J.C., **A indústria cerâmica brasileira**, 2000,< http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v05n03/v5n3_5.pdf> Acesso em 01 de setembro de 2010.

CHENG, T.W.; CHIU, J.P., Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, **Minerals Engineering**, v.16, pp. 205-210. 2003.

CUNDY C.S., COX P.A., The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time, **Chem. Rev.**, v. 103, p. 663, 2003.

DANA, J.D.; HURLBURT, C.S., **Manual de Mineralogia**. 17 ed. Barcelona: Editorial Reverté, 1960.

DAVIDOVITS, J, Synthesis of new high-temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites, **Annual Pacific Technology Conference Thecnical Displays**, v. 4, pp. 151-154, 1979.

DAVIDOVITS, J., Synthetic mineral polymer compound of the silico-aluminates family and preparation process. **US Patent** 4.472.199. 1984.

DAVIDOVITS, J., Geopolymer chemistry and properties, **in**: J. Davidovits, J. Orliński **Proceedings of the First European Conference on Soft Mineralogy**, Compiègne, France, v. 1, pp. 25–48, 1988.

DUXSON, P., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PROVIS, J.L., LUKEY, G.C., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J.S.J., Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, pp. 2917–2933, 2007.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PALOMO, A., CRIADO, A., Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model.**Cement and Concrete Research**, v. 35, pp. 1204-1209, 2005.

GEO-POL CIMENTO GEOPOLIMÉRICO – **Origem do cimento geopolimérico.**: <<http://www.geopolimero.com.br>> Acesso em 01 de Abril de 2010a.

GEO-POL CIMENTO GEOPOLIMÉRICO **Tecnologia, Durabilidade e Preservação do Meio Ambiente** - <<http://www.geopolimero.com.br/default.asp?area=01>> Acesso em 01 de Abril de 2010b.

GORDON, M., BELL, J., KRIVEN, M., - Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins , **Ceramic Transactions**, v. 165, pp. 95 – 106, 2005.

KAKALI, G. et al. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 73, 2001.

KRIVEN, W., BELL, J., - “Effect of Alkali Choice on Geopolymer Properties”, **Cer. Eng. and Sci Proc.**, v. 25, n. 3-4, pp. 99-104, 2004.

KRIVEN, W.M., GORDON, M., BELL, J.L., Geopolymers: Nanoparticulate, nanoporous ceramics made under ambient conditions, **Proc. 62nd Annual Meeting of the Microscopy Society of America**, Savannah, Microscopy Society of America, 2004.

KRIVENKO, P.V. Alkaline cements. **In: First International Conference on Alkaline Cements and Concretes**, Ukraine, 1994.

KOMNITSAS, K., ZAHARAKI, D., **Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry**, Science Direct, Minerals Engineering v. 20, pp. 1261-1277, 2007.

LEA, F. M. - The Chemistry of Cement and Concrete, 3 ed. **Chemical Publishing Company, Inc.** New York, pp. 1–10, 1971.

LYON, R., - Fire resistant aluminosilicate composites, **Fire and Materials**, v. 21, p. 67, 1997.

MACKENZIE, R. C. - The classification and nomenclature of clay minerals, **Clays Min. Bull**, v. 4, p. 52, 1959.

MARINHO, E.P. - **Desenvolvimento de pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte 2004.

MEHTA, P.K.; MALHOTRA, V. M. Pozzolanic and cementitious materials. **Advances Concrete Technology**, v. 1, p. 191, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 1996.

NETTO, R. M., **Materiais Pozolânicos.** Monografia de especialização em Construção Civil, UFMG, 2006

OSÓRIO, P. P. L., **Concepção de um saferoom anti-tornado em betão geopolimérico,** Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Portugal, 2006.

PALOMO, A.; DE LA FUENTE, J. I. L, Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes - Part I. Stabilisation of boron. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n.2, pp. 281-288, 2003.

PALOMO, A.; VARELA, M. T. B.; GRANIZO, M. T.; PUERTAS, F.; VARQUEZ, T.; GRUTZECK, M. W. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 7, pp. 997–1004, 1999.

PEREIRA, D. S. T; SILVA, F. J; THAUMATURGO, C. - **Concreto de cimento geopolimérico reforçado com fibras de aço**, Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais, IME, Rio de Janeiro, 2005.

PINTO, A.T., - **Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina do Metacaulim** – Tese de Doutorado, Universidade do Minho – Portugal. 2002.

ROY, D. M. Alkali–Active cements opportunities and challenges. **Cement Concrete Research**, v. 29, pp. 249–254, 1999.

SABIR, B. B, WILD, S., BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, pp. 441–454, 2001.

SALVADOR, S. Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite a comparative study with soak-calcined products. **Cement and Concrete Research**, v.25, n.1, pp. 102–112, 1995.

SELPÚVEDA, J., **Geopolimeros**
<http://engenhariacivil.wordpress.com/2007/07/03/geopolimeros/> Acesso em 01 de Abril de 2010.

SOUZA, P. S. L. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência.** - Tese: Doutorado em Engenharia Civil, Escola de Engenharia da UFRGS, 2003.

SOUZA SANTOS; P. **Ciências e Tecnologia de Argilas**, Editora Edgard Blücher, São Paulo, v.1, pp. 1-4, 1989a.

SOUZA SANTOS; P. **Ciências e Tecnologia de Argilas**, Editora Edgard Blücher, São Paulo, v.1, p.189, 1989b.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**, Editora Edgard Blücher, São Paulo, v.3, 1992.

SILVA, A. N. **Um estudo das propriedades térmicas e microestrutural dos compósitos de matriz geopolimérica reforçados com liga quasi cristalina $Al_{62,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3}$** – Dissertação de Mestrado, UFPB, 2009.

SUBAER ; VAN RIESSEN, A., Thermo-mechanical and microstructural characterization of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers, **Journal of Materials Science**, v. 42, pp.3117 – 3123, 2007.

TORGAL, F. P., CASTRO GOMES, J. P. JALALI, S. **Argamassas antigas: Reação pozolânica ou Ativação alcalina?** <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/7552/1/Artigo-activa%C3%A7%C3%A3o%20alcalina.pdf>, 2006, Acesso em 01 de Abril de 2010.

TORGAL, F. P., **Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das Minas da Panasqueira** - Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2007.

VAN JAARSVELD, J. G. S; VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L., The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part I. Theoria and Applications, **Minerals Engineering**, v. 10, pp. 659–667, 1997.

VARGAS, A. **Cimento ecológico: um compromisso da indústria da construção civil para com as gerações futuras**, Tese de Doutorado, UFRGS, 2006.

YUNSHENG, Z. - **Research on Structure Formation Mechanism and Properties of High Performance Geopolymer Concrete**, Ph.D. Thesis, Southeast University, Nanjing, PR China, 2004.

YUNSHENG, Z., WEI, S., QIANLI, C., LIN, C., Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer, **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, pp. 206–213, 2006.

ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**, Dissertação de Mestrado Instituto de Geociências da USP, 1989.

ZEFERINO, L. H., SILVA, A. G. P., SILVA, W. P., **Estruturas cristalinas em camadas** - <e-agps.info/angelus/cap21/estcamada.htm> . Acesso em 16 de junho de 2010.